டெர்பீன்கள் ஒரு கண்ணோட்டம்

(TERPENES – A BRIEF SURVEY)

எம். ஆள்க்கொண்டான்



தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

த. பா. நி. (க. வெ.) வரிசை எண்—637

டெர்பீன்கள் — ஒரு கண்ணோட்டம்

ஆசிரியர்

எம். ஆள்க்கொண்டான், எம்.ஏ., எஃப்.ஐ.சி.எஸ்.,
ஓய்வுபெற்ற முதல்வர்,
நல்லமுத்துக் கவுண்டர் மகாலிங்கம் கல்லூரி,
பொள்ளாச்சி,
கோயம்புத்தூர் மாவட்டம்.



தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—July. 1975

T.N T.B.S. (C.P.) No. 637

TERPENES — A BRIEF SURVEY

M. ALKONDAN

Price Rs. 4-80

Published by the Tamilnadu Textbook Society under the Centrally sponsored scheme of production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.

Printed by

BHARANI PRESS,
11, Venkatathiri Naicken Street,
Kuyapettai, Madras-12.

அ ணி ந் து ரை

திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன்
(தமிழகக் கல்வி அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பதினைந்து ஆண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பட்டப் படிப்பு வகுப்புவரை மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்றுவருகின்றனர். 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளில் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மன நிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது. இவ் வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்களுக்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக் கழகமும், சென்னைப் பல்கலைக் கழகமும் ஆண்டுதோறும் எடுத்து வரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்லவேண்டும்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், மெய்ப்பொருளியல், புவியியல், புவியமைப்பியல், மனையியல், கணிதம், இயற்பியல், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல், சட்டம் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் மூல நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் [illegible]ற இரு வகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெ[illegible]டுவருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான 'டெர்பீன்கள்—ஒரு கண்ணோட்டம்' என்ற இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் 637ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான 35 நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை 672நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் மாநில மொழியில் பல்கலைக் கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

தமிழில் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும் என்பதே நம் குறிக்கோளாகும். கல்லூரிகளிலும் பல்கலைக் கழகங்களிலும், கலையியற் பாடங்களையும், அறிவியற் பாடங்களையும், தொழில்நுட்ப அறிவுப் பாடங்களையும் பயிலுகின்ற மாணவர்கள், அவற்றைத் தமிழில் பயில வேண்டும் என்பதை வலியுறுத்தி வருவதற்குக் காரணம், தமிழறிவு வளரவேண்டும் என்பதைவிட, தமிழ் மக்களின் அறிவு ஆற்றல் எளிதாக, விரைவாக வளரவேண்டும் என்பதுதான். 'எதிலும் தமிழ் எங்கும் தமிழ்' என்ற குறிக்கோளை நிறைவேற்ற வேண்டிய கடப்பாடு, தமிழகத்து ஆசிரியப் பெருமக்களையும் மாணவர்களையும் சார்ந்ததாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக்கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம்கலந்த நன்றி உரியதாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

1. டெர்பீன்கள்
(TERPENES)

முன்னுரை

டெர்பீன் எனப்படும் தொகுதியைச் சார்ந்த மணமுள்ள, நீராவியில் ஆவியாகும் தன்மையுடைய சேர்மங்கள் பெரும்பாலும் தாவரங்களில் இருக்கின்றன. அவை எசன்ஸ் எண்ணெய்கள் (Essential Oils) என்று வழங்கப்படுகின்றன. எளிதில் ஆவியாகும் குணம் கொண்ட இந்த எசன்ஸ் எண்ணெய்கள் தாவரங்களின் திசுக்கள் அல்லது சில மரங்களில் இருக்கும் பால் (Sap) ஆகியவற்றிலிருந்து தயாரிக்கப் படுகின்றன. வழக்கமாக அவை தாவரப் பொருள்களிலிருந்து நீராவியால் காய்ச்சி வடித்துப் பிரிக்கப்படுகின்றன. எசன்ஸ் எண்ணெய்கள் பழங்காலந்தொட்டு வாசனைப் பொருள்களாக உபயோகப்படுத்தப்பட்டு வருகின்றன. இவை மானோ (Mono-) அல்லது செஸ்க்வி (Sesqui-) டெர்பீன்களால் ஆனவை. இவ்வகைச் சேர்மங்களில் ஹைட்ரோகார்பன்கள், ஆல்கஹால்கள், ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள், லேக்டோன்கள் முதலியன உள்ளன. இவைகளில் அனித்தோல் (Anethole), சின்னமால்டிஹைடு மெத்தில் சாலிகிலேட் போன்றவை அரோமேடிக் சேர்மத் தொகுதியைச் சார்ந்தவை. சிட்ரஸ் (எலுமிச்சை இன) வகையைச் சார்ந்த பழங்களிலிருந்தும் யூகலிப்டஸ் மரங்களிலிருந்தும் கிடைக்கும் எண்ணெய்கள் அலிசைக்ளிக் (Alicyclic) ஹைட்ரோகார்பன் வகையின. டெர்பீன் என்ற சொல் டர்பன்டின் மரத்தைக் குறிக்கும் டெரிபின்தாஸ் (Terepenthas) என்னும் சொல்லிலிருந்து வழக்கத்திற்கு வந்துள்ளது.

பத்துக் கார்பன் அணுக்களைக் கொண்டனவும் டெர்பீன்களைப் போன்றே குணங்களை உடையனவுமான திறந்த சங்கிலித்

தொடர் (Open chain) உள்ள ஹைட்ரோ கார்பன்களும் டெர்பீன் களுடன் இணைத்துச் சொல்லப்பட்டன. ஆக்ஸிஜனைக்கொண்ட டெர்பீன்கள் கேம்ஃபர்கள் (Camphors) எனப்பட்டன. செடி கொடிகள் அல்லது மரங்களில் உண்டாகும் கோந்து (Gum), மரப்பிசின் (Resin) போன்றவைகளிலிருந்து எளிதில் ஆவியாகாத டை-அல்லது ட்ரை-டெர்பீன்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. டெட்ரா டெர்பீன்கள் கரோட்டினுய்டுகள் (Carotenoids) என்னும் தனிப் பட்ட சேர்மங்களாகப் பிரிக்கப்படுவதால் அவற்றைப்பற்றிக் கற்பது தனித் தொகுதியாகிறது. பாலிடெர்பீன் (Polyterpene) வகையில் முக்கியமான சேர்மம் ரப்பர் (Rubber) ஆகும்.

இயற்கையில் கிடைக்கும் டெர்பீன் ஹைட்ரோகார்பன்களின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $(C_5H_8)_n$ ஆகும். இம் மூலக்கூறு வாய்பாடு களின் கார்பன் மூல அமைப்புகள் (Carbon skeleton) ஐசோப்ரீன் (Isoprene) அல்லது ஐசோப்பென்டேன் (Isopentane) என்று சொல்லப்படும் ஐசோ C_5-அலகுகளால் வகுபடக்கூடியவை. *n*-ன் மதிப்பைப் பொறுத்து அவை பல்வேறு தொகுதிகளாகப் பிரிக்கப் படுகின்றன. அதன்படி டெர்பீன்களில் கீழ்க்காணும் வகைகள் உள்ளன.

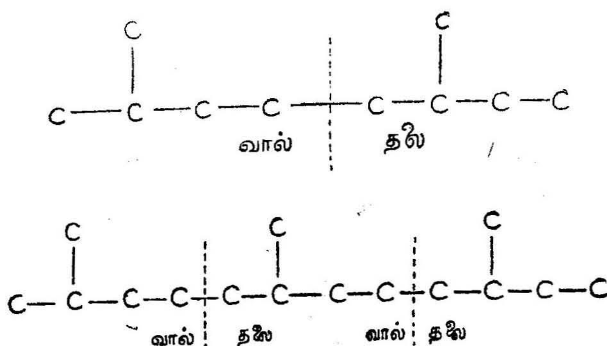
1. மானோ டெர்பீன்கள் $C_{10}H_{16}$
2. செஸ்க்வி டெர்பீன்கள் $C_{15}H_{24}$
3. டை டெர்பீன்கள் $C_{20}H_{32}$
4. ட்ரை டெர்பீன்கள் $C_{30}H_{48}$
5. டெட்ரா டெர்பீன்கள் $C_{40}H_{64}$ (கரோட்டினுய்டுகள்)
6. பாலி டெர்பீன்கள் $(C_5H_8)_n$

வெப்பச் சிதைவில் (Thermal decomposition) ஏறக்குறைய எல்லா டெர்பீன்களும் ஐசோப்ரீனை ஒரு விளைபொருளாக மற்றப் பொருள்களுடன் கொடுக்கின்றன. எனவே, இயற்கையில் கிடைக்கும் எல்லா டெர்பீன்களின் மூல அமைப்புகளையும் ஐசோப்ரீன் அலகுகொண்டு கட்டிவிடலாம் (Can be built). இந்த உண்மையை வல்லாக் (Wallach) முதன்முதலில் சுட்டிக்காட்டினர். இதுவே ஐசோப்ரீன் விதி (Isoprene Rule) என்று வழங்கப் படுகிறது. தாவரங்களிலிருந்து தயாரிக்கப்படும் எந்தவொரு டெர்பீனும் ஐசோப்ரீன் அலகுகளாக வகுபடவேண்டும் என்பது முக்கியமானதும் அவசியமானதுமான ஒரு நியமமாகும். மேலும்,

இயற்கையில் கிடைக்கும் டெர்பீன்களில் இந்த ஐசோப்ரீன் அலகுகள் தலையுடன் வால் (Head to tail) என்ற முறையில் இணைக்கப்பட்டுள்ளன என்பதை இங்கோல்டு (Ingold) சுட்டிக் காட்டியுள்ளார். (தலை என்பது ஐசோப்ரீனின் பிரிவுபட்ட முனையைக் குறிக்கும்.) இவ்வாறு இயற்கையில் கிடைக்கும் டெர்பீன்கள் ஐசோப்ரீன் அலகுகளாக வகுபடுவதுடன் தலையுடன் வால் முறையில் இணைந்தும் இருக்கவேண்டும். இது தனி ஐசோப்ரீன் விதி (Special Isoprene Rule) எனப்படும்.

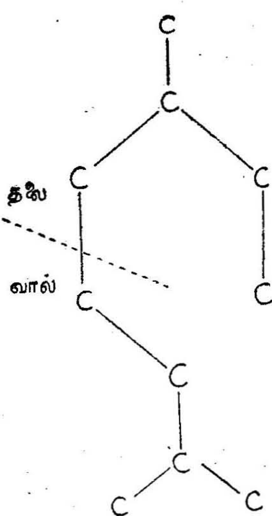
மிகவும் பயனுள்ளதான இந்த விதியை 'மாற்றமில்லாத ஒன்று', எனக் கொள்ளாமல் வழிகாட்டிக் கோட்பாடாக (Guiding Principle) எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும் என்பது குறிப்பிடத் தக்கது. இதற்கு நிறைய விதிவிலக்குகள் உள்ளன. உதாரணமாக லெவண்டுலால் (Lavandulol) 'தலையுடன் வால்' என்ற முறையில் இணைக்கப்படாத இரண்டு ஐசோப்ரீன் அலகுகளால் ஆனது. ஆர்ட்டிமிசியா கீட்டோனில் (Artemesia Ketone) ஐசோப்ரீன் அலகுகள் குறிப்பிட்ட ஒழுங்குமுறையற்றுச் சேர்க்கப்பட்டுள்ளன. கரோட்டினூய்டு மூலக்கூறுகளின் மத்தியில் ஐசோப்ரீன் அலகுகள் 'வாலுடன் வால்' முறையில் இணைந்துள்ளன. γ-ஐரோனை (Gamma Irone) பல குணங்களிலும் ஒத்துள்ள இயற்கையில் கிடைக்கும் டெர்பீன் சேர்மங்களின் உள்ளமைப்புகள் C_5-அலகுகளால் சமமாக வகுபடுவதில்லை.

திறந்த சங்கிலித் தொடர் அமைப்புள்ள மானோ டெர்பீன்கள், செஸ்க்வி டெர்பீன்கள் ஆகியவற்றின் கார்பன் உட்கூடுகள் (Skeletons) கீழே தரப்பட்டுள்ளன.

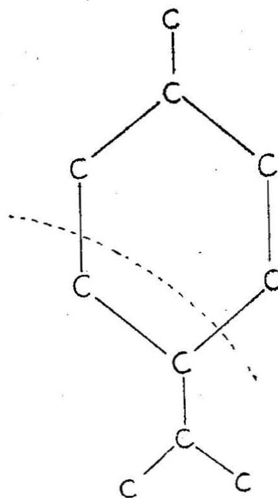


படம் 1.

மானோசைக்ளிக் (Monocyclic) டெர்பீன்கள் ஆறு கார்பன் அணுக்கள் உள்ள வளையம் (Six membered ring) கொண்டவை. இரட்டை-ஈர் அல்க்கைல் (Gem-dialkyl) தொகுதியுள்ள சைக்ளோஹெக்ஸேன்கள் நிலையற்றவை என்று இங்கோல்டு (Ingold) கூறியதை நினைவுகூரவேண்டும். திறந்த சங்கிலித் தொடரை சைக்ளோஹெக்ஸேன் வளையமாக மாற்றிணைப் பாக்கும்போது வரக்கூடிய சாத்தியமான உள்ளமைப்புகளின் எண்ணிக்கையை அறிய இந்த உண்மை பயன்படுகிறது. இதற்கு விதிவிலக்காக அபையட்டிக் அமிலத்தைச் (Abietic Acid) சொல்ல லாம். எனவே, திறந்த சங்கிலித் தொடர்கொண்ட மானோ டெர்பீன்கள் மாற்றிணைப்பின் மூலம் ஒரேஒரு வகையான மானோ சைக்ளிக் மானோடெர்பீன்களைத்தான் கொடுக்கமுடியும். அது *p*-சைமீன் (*p*-Cymene) உள்ளமைப்பு ஆகும். கீழ்க்காணும் உள்ளமைப்புகளில் இது காட்டப்பட்டுள்ளது. வழக்கமாகத் திறந்த சங்கிலித் தொடர் டெர்பீன்கள் வளைவமைப்பில் எழுதப்படு



வளையமற்ற அமைப்பு



p-சைமீன் அமைப்பு

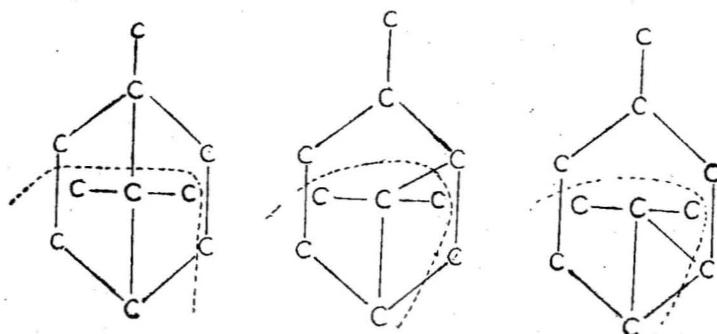
படம் 2.

கின்றன. இயற்கையில் காணப்படும் எல்லா மானோசைக்ளிக் மானோடெர்பீன்களும் *p*-சைமீனின் சார்பு பொருள்களாகும்.

பைசைக்ளிக் (Bicyclic)

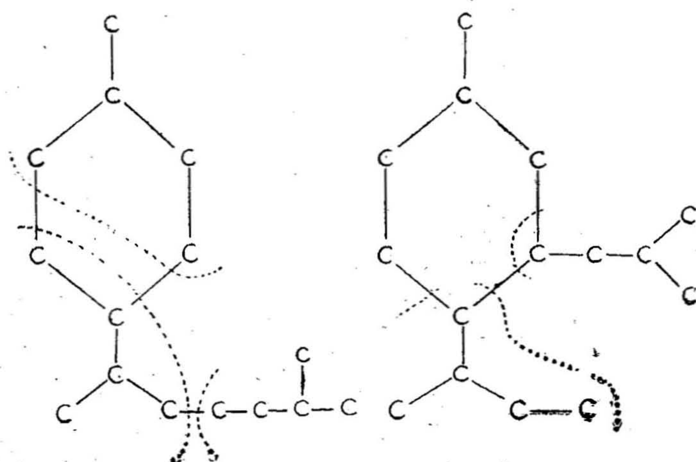
மானோடெர்பீன்கள் ஆறு கார்பன் அணுக்கள் கொண்ட வளையம் ஒன்றிலும், மூன்று, நான்கு அல்லது ஐந்து கார்பன்

அணுக்களைக் கொண்ட வளையம் ஒன்றினாலும் ஆக்கப்பட்டுள்ளன. இயற்கையில் போதுமான அளவு தனித்து நிலையாயிருக்க வேண்டுமானால் சைக்ளோப்ரோப்பேன் (Cyclopropane) அல்லது சைக்ளோப்யூட்டேன் (Cyclobutane) வளையங்கள் இரட்டை-ஈர் அல்க்கைல் தொகுதிகளைக் கொண்டிருக்க வேண்டுமென்று இங்கோல்டு சுட்டிக்காட்டியுள்ளார். எனவே, பத்துக் கார்பன் அணுக்களை உடைய (C_{10}) திறந்த சங்கிலித் தொடரை மாற்றிணைப்பில் வளைய அமைப்பாக ஆக்கும்பொழுது கீழ்க்காணும் மூன்று அமைப்புகள்தாம் சாத்தியமாகும்.



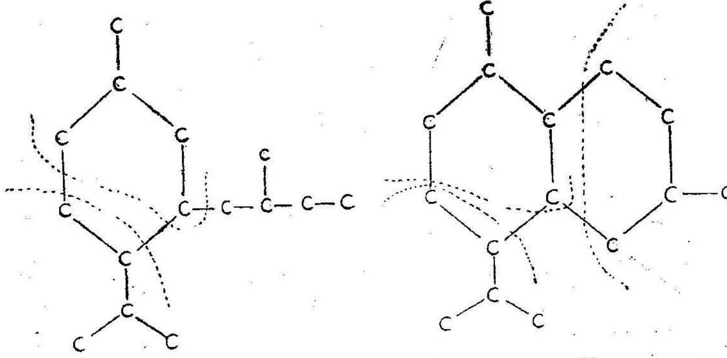
படம் 3.

இந்த அடிப்படை உண்மைகளை வளைய வடிவமற்ற (Acyclic) உள்ளமைப்புக் கொண்ட செஸ்க்வி டெர்பீன்களுக்குப் பயன்

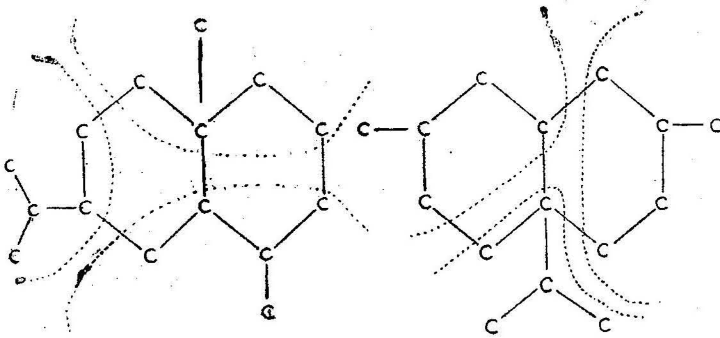


படம் 4.

படுத்தும்பொழுது மூன்று மானோசைக்ளிக் அமைப்புகளும், மூன்று பைசைக்ளிக் அமைப்புகளும் கிடைக்குமென்பது தெரிகிறது.



படம் 4-a.



படம் 4-b.

மானோ டெர்பீன்களையும் செஸ்க்வி டெர்பீன்களையும் பிரித்தெடுக்கும் முறைகள்

குறிப்பிட்ட சில நேரங்களில் எசன்ஸ் எண்ணெய்களை உடைய தாவரங்களில் எசன்ஸ் எண்ணெய்களின் செறிவு மிக அதிகமாக உள்ளது. உதாரணமாக, அந்திநேரங்களில் மல்லிகையின் மணம் அதிகமாக இருப்பதைக் குறிப்பிடலாம். இந்த நேரங்களில் இலை, தழை அல்லது மலர் இதழ்களைச் சேகரித்துப் பின்காணும் நான்கு முறைகளில் டெர்பீன்களைப் பிரித்தெடுக்கலாம்.

(i) பிழிந்து சாறு வெளியேற்றும் முறை (Expression)

(ii) நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தல் (Steam distillation)

(iii) எளிதில் ஆவியாகும் கரைப்பான்களைக் கொண்டு சாறு இறுத்தல் (Extraction by means of volatile solvents)

(iv) சுத்தப்படுத்திய கொழுப்பில் பரப்புக் கவர்ச்சி மூலம் பிரித்தல் (Absorption in purified fats)

இவைகளில் நீராவியால் காய்ச்சி வடிக்கும் முறை பெரிதும் பயன்படுத்தப்படுகிறது. தாவரங்கள், ஊறவைத்து மென்மை யாக்கப்பட்டு நீராவியால் காய்ச்சி வடிக்கப்படுகின்றன. இந் நிலையில் சேர்மம் சிதைவுறும் என்று தோன்றினால் லைட்பெட்ரோல் (Light petrol) மூலம் 50°C-ல் சாறு இறுத்து, குறைந்த அழுத்தத்தில் கரைப்பானை ஆவியாக்கி டெர்பீனைப் பிரிக்கலாம். மாறாக, சுத்தப்படுத்திய கொழுப்பில் பரப்புக் கவர்ச்சி முறை யிலும் பிரிக்கலாம். கொழுப்பைச் சுமார் 50°C-க்கு வெப்பப் படுத்தியபின் மலர்களின் இதழ்கள் கொழுப்பின் மேற்பரப்பு ஏற்கும் அளவுக்குப் பரப்பப்படுகின்றன. கொழுப்பு இப்பொழுது எத்தனாலுடன் (Ethanol) மெள்ளக் கொதிக்க வைக்கப்படுகிறது. கரையும் கொழுப்பு ஏதேனுமிருந்தால் 20°C-க்குக் குளிர்விக்கப் பட்டு அது நீக்கப்படுகிறது. இவ்வாறு கிடைக்கும் எசன்ஸ் எண்ணெய்களில் உள்ள பல்வேறு டெர்பீன்களைப் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையில் பிரிக்கலாம். இவ்வாறு செய்யும் போது ஹைட்ரோகார்பன் வகையைச் சார்ந்த டெர்பீன்கள் முதலிலும் அதையடுத்து ஆக்ஸிஜன் இணைந்துள்ள டெர்பீன் களும் வெளிவருகின்றன. எஞ்சியுள்ளதை குறைந்த அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடித்தால் செஸ்க்வி டெர்பீன்கள் கிடைக்கும். இவற்றைப் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையில் பிரிக்கலாம்.

டெர்பீன்களின் உள்ளமைப்புகளைத் தீர்மானம் செய்ய உதவும் பொதுவான முறைகள்

டெர்பீன்களின் உள்ளமைப்புகளை வரையறுக்க உபயோக மாகும் பல முறைகளைப் பற்றிய சிறு குறிப்புக் கீழே தரப்படு கிறது.

1. சுத்தமான வகைமாதிரி (Specimen) தயாரிக்கப்பட்டு வழக்கமான முறைகளைக் கையாண்டு அதன் மூலக்கூறு வாய்பாடு

நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. ஒளி சுழற்றும் தன்மை (Optical activity) டெர்பீனுக்கு இருந்தால் அதன் சுய சுழற்சித் திறன் (Specific-rotation) அளக்கப்படுகிறது. உள் அமைப்புகளை வேறு படுத்தியறிய ஒளி சுழற்றும் தன்மை உபயோகமாகிறது.

2. டெர்பீனில் ஆக்ஸிஜன் இருந்தால் அதன் வினைபடு இயல்பு (Functional Nature) தீர்மானிக்கப்படுகிறது. உதாரணமாக ஹைட்ராக்ஸில், ஆல்டிஹைடு, கீட்டோன் போன்றன வற்றுள் எவ்வகையைச் சார்ந்த தொகுதியாக ஆக்ஸிஜன் இணைக் கப்பட்டுள்ளதென்பது அறியப்படுகிறது.

3. புரோமினை உபயோகித்து இரட்டைப் பிணைப்பு இருப்பது அறியப்படுகிறது. இரட்டைப் பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கை புரோமைடைப் பகுத்து நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. அளவறி ஹைட்ரஜனேற்றத்தின் (Quantitative hydrogenation) மூலமாக அல்லது மானோபெர்த்தாலிக் அமிலத்துடன் (Mono-perphthalic Acid) தரம் பார்த்தும் இரட்டைப் பிணைப்புகளின் எண்ணிக்கையை உறுதி செய்யலாம். இவ்வுண்மைகளை வைத்துக்கொண்டு முதனிலை ஹைட்ரோகார்பனின் (Parent hydrocarbon) மூலக்கூறு வாய்பாடு அறியப்படுகிறது. இதிலிருந்து டெர்பீனின் உள்ளமைப்பில் உள்ள வளையங்களின் எண்ணிக்கை கணக்கிடப்படுகிறது.

4. நைட்ரோசோ குளோரைடுகளைத் தயாரித்து அவற்றின் வேதி வினைகளைப் பற்றி அறிதல்.

5. சல்ஃபர் அல்லது செலீனியம் கொண்டு டெர்பீன்களை ஹைட்ரஜன் நீக்கம் செய்து கிடைக்கும் விளைபொருள்களைப் பரிசோதித்தல்.

6. ஒளிவிலகல் எண்ணை (Refractive Index) அளந்து மூலக்கூறு ஒளிவிலகல் எண்ணைக் (Molecular refractivity) கணக்கிடலாம். இதன் மூலமாகக் கார்பன் உட்கூட்டின் தன்மை அறியப்படும். மேலும் மூலக்கூறில் இரட்டைப் பிணைப்புகள் ஒன்றுவிட்டு ஒன்று இணைந்த நிலையில் (Conjugation) இருந்தால் ஒளி மிகைப்புக் (Optical exaltation) காட்டிவிடும்.

7. மூலக்கூறில் புறஊதா நிரலையும், அகச்சிவப்பு நிரலையும் அளவிடுதல் (Infra red and ultra violet spectra).

8. **நிலையிறக்க ஆக்ஸிஜனேற்றம்** (Degradative oxidation): ஓஸோன், அமிலம் அல்லது காரம் கலந்த பெர்மாங்கனேட், குரோமிக் அமிலம் அல்லது சோடியம் ஹைப்போ புரோமைட் (NaBrO) இதற்குப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

9. இவ்வாறு பகுப்பாய்வு முறையில் நிர்ணயிக்கப்படும், தாற்காலிகமாக மேற்கொள்ளப்பட்ட உள்ளமைப்பு, மூலக்கூறைச் செயற்கைச் சேர்மத் தொகுப்பின் (Synthesis) மூலமாகத் தயாரித்து நிச்சயிக்கப்படுகிறது. டெர்பீன் வேதியியலில் கையாளும் முறைகள் தெளிவற்றவையாக இருப்பதால் அம்மாதிரியான சந்தர்ப்பங்களில் பகுப்பாய்வுச் சான்றைச் செயற்கைச் சேர்மத் தொகுப்பினுடன் ஒப்பிட்டு இறுதியில் டெர்பீனின் உள்ளமைப்பு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இன்னும் பல டெர்பீன்களைச் செயற்கை முறையில் தயாரிக்கப்படவில்லை.

2. மானோ டெர்பீன்கள்

மானோ டெர்பீன்களை வளையத் தொகுதியில்லாதன, மானோ சைக்ளிக், பைசைக்ளிக் என மூன்று வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். இந்தப் பகுப்பு மானோ டெர்பீன்களை எளிதில் கற்கப் பயன் படுகிறது.

வளையத் தொகுதியற்ற மானோ டெர்பீன்கள் மிர்சீன் (Myrcene) $C_{10}H_{16}$

இந்த வளையத் தொகுதியற்ற மானோ டெர்பீன் வெர்பெனு (Verbena), பே (Bay) எண்ணெய்களில் இருக்கிறது. இது 166-168°C கொதிநிலையுள்ள ஒரு திரவம். பிளாட்டினம் போன்ற வினைவேக மாற்றியின் (Catalyst) உதவியால் ஹைட்ரஜனேற்றம் அடையச் செய்தால் மிர்சீன், $C_{10}H_{22}$ வாய்பாடுள்ள ஒரு டெக்கேனுக மாற்றமடைகிறது. எனவே, மிர்சீன் மூன்று இரட்டைப் பிணைப்புகள் கொண்ட ஒரு திறந்த சங்கிலித் தொடர் சேர்மமாகும். மேலும், மெலியிக் நீரிலியுடன் (Maleic anhydride) சேர்ந்து கூட்டுவினைப் பொருளைக் கொடுப்பதால் இரட்டைப் பிணைப்புகளில் இரண்டு ஒன்றுவிட்டு ஒன்று என்ற நிலையில் இருப்பது தெரிகிறது. மிர்சீனின் புறஊதா நிரல் இந்த மூலக் கூறில் இரட்டைப் பிணைப்புகள் ஒன்றுவிட்டு ஒன்று இருக்கும் நிலையை உறுதிப்படுத்துகிறது. மிர்சீனை ஓஸோன் கொண்டு பகுத்தால் அசெட்டோன், ஃபார்மால்டிஹைடு, $C_5H_8O_3$ என்ற வாய்பாடுடைய கீட்டோடையால்டிஹைடும் உண்டாகின்றன. இந்தக் கீட்டோடையால்டிஹைடு குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையச் செய்யும்பொழுது சக்ஸினிக் அமிலத்தையும் கார்பன்-டையாக்ஸைடையும் கொடுக்கிறது. மிர்சீனை உள்ளமைப்பு I-ல் குறித்து மேற்சொன்ன வேதி வினைகளை விளக்கமுடியும். திறந்த சங்கிலித் தொடரில் எழுதப்படும் உள்ளமைப்புகளைக் கோடுகளால் குறிப்பது டெர்பீன் வேதியியலில் மரபு. இரு கோடுகளின் சந்திப்பில் அல்லது ஒரு கோட்டின் கடைசியில் கார்பன்

அணுக்கள் உள்ளன. சேர்மத்தின் நிறைவுறுத் தன்மை இரட்டை அல்லது முப்பிணைப்பால் காட்டப்படுகிறது. மேலும், கார்பன் உட்கூடு வளைய அமைப்பால் எழுதப்படுகிறது. இவ்வகை வாய் பாட்டை மரபு வாய்பாடு (Conventional Formula) என்கிறோம். இதன்படி மிர்சீனை உள்ளமைப்பு IIஆல் குறிக்கலாம்.

$$(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-\overset{CH_2}{\overset{\|}{C}}-CH=CH_2$$

I

II

படம் 5.

உள்ளமைப்பு II-ன் உதவியால் ஓஸோன் பகுப்பாய்வையும் கீட்டோடையால்டிஹைடு ஆக்ஸிஜனேற்றத்தையும் கீழ்க்கண்ட வாறு குறிக்கலாம்.

O_3 → அசெட்டோன் + $2CH_2O$ (∴ பார்மால்டிஹைடு) + கீட்டோடையால்டிஹைடு

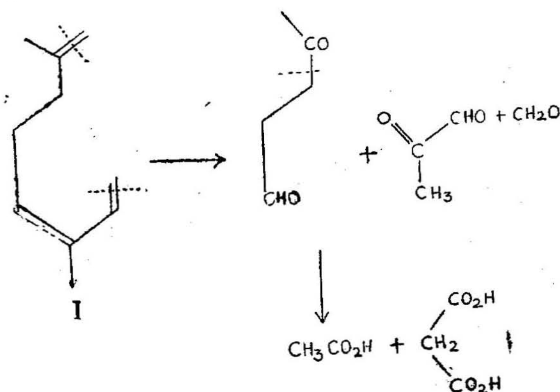
கீட்டோடையால்டிஹைடு (CHO, CHO) —குரோமிக் அமிலம்→ $CH_2(CO_2H)-CH_2(CO_2H)$ + CO_2

படம் 6

சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தின் உதவியால் மிர்சீன் மூலக்கூறை நீரேற்றம் அடையச் செய்து உண்டாகும் ஆல்கஹாலை ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்தால் சிட்ரேல் (Citral) கிடைக்கிறது. சிட்ரேலின் உள்ளமைப்பு ஏற்கெனவே தெரிந்த ஒன்ருனதால் அது மிர்சீனிலிருந்து உண்டாவது மிர்சீனுக்கு அளிக்கப்பட்ட உள்ளமைப்பை உறுதிப்படுத்துகிறது.

ஓசிமின் (Ocimene), $C_{10}H_{16}$

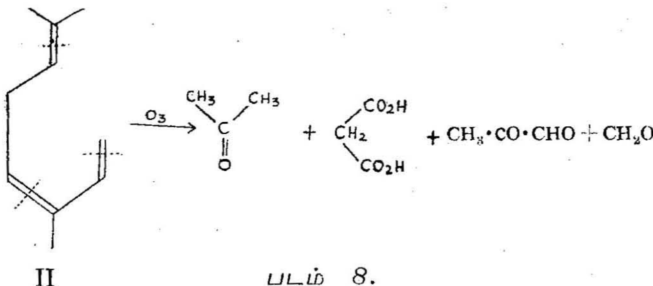
கொதிநிலை 81°C/30 மி. மீ. வினைவேகமாற்றியுடன் ஹைட்ரஜனேற்றம் அடையச் செய்யும்போது, ஓசிமின் மூன்று ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுகளுடன் சேர்ந்து ஒரு டெக்கேனைக் கொடுக்கிறது. எனவே, ஓசிமின் மூன்று இரட்டைப் பிணைப்புகளைக் கொண்ட வளையமற்றதொரு ஹைட்ரோகார்பன் என்பது தெரிகிறது. மேலும், மெலியிக் நீரிலியுடன் கூட்டுவினைப் பொருளைக் கொடுப்பதால் ஓசிமின் மூலக்கூறிலுள்ள மூன்று இரட்டைப் பிணைப்புகளில், இரண்டு ஒன்றுவிட்டு ஒன்று என்ற நிலையில் உள்ளன. ஓஸோன் பகுப்பாய்வில் ஓசிமின் ஃபார்மால்டிஹைடு, மெத்தில் கிளையாக்ஸால், லெவுலால்டிஹைடு (Laevulaldehyde), அசெட்டிக் அமிலம், மெலானிக் அமிலம் முதலியவற்ருேடு சிறிதளவு அசெட்டோனையும் கொடுக்கிறது. உள்ளமைப்பு I ஓசிமினுக்கு இருப்பதாக வைத்துக்கொண்டு அசெட்டோனைத் தவிர மற்ற வினைபொருள்கள் உண்டாவதை விளக்கலாம்.



படம் 7.

ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் அசெட்டோனும் தோன்றுவதை விளக்க வேண்டுமானல் ஓசிமினுக்கு ஐசோப்புரோப்பிலிடீன் அமைப்பும்

(II) இருக்கவேண்டுமென்பது நம்பப்படுகிறது. எனவே, ஓசிமின் உள்ளமைப்புகள் I-ம் II-ம் சேர்ந்த ஒரு கலவை. இக் கலவையில் உள்ளமைப்பு I அதிக அளவில் இருக்கிறது.



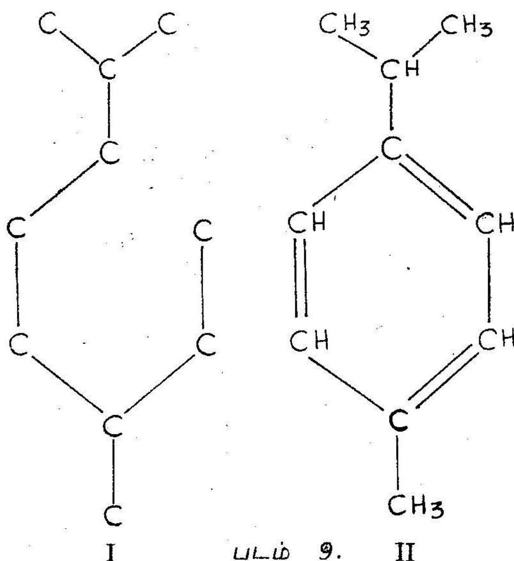
படம் 8.

சிட்ரேல் (Citral), $C_{10}H_{16}O$

வளையவடிவமற்ற மானோ டெர்பீன்களில் சிட்ரேல் மிக முக்கியமானது. ஏனென்றால் மானோ டெர்பீன் வகையைச் சார்ந்த மற்ற எல்லா டெர்பீன்களின் உள்ளமைப்புகளும் சிட்ரேலின் உள்ளமைப்பை அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளன. இயற்கையில் பரவலாக இருக்கும் சிட்ரேல் எலுமிச்சைப்புல் எண்ணெயில் (Lemon grass oil) 60-80 சதவீதம் இருக்கிறது. சிட்ரேல் எலுமிச்சை மணம் உடைய ஒரு திரவமாகும்.

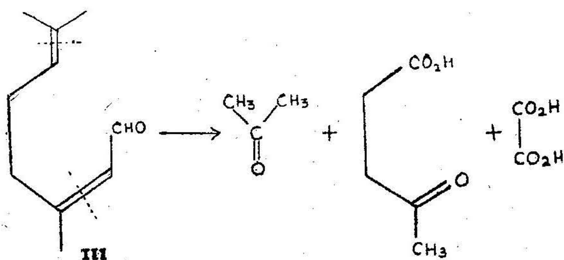
ஆக்ஸைம் (Oxime), ஃபினைல் ஹைட்ரஸோன் (Phenyl hydrazone) முதலியவை உண்டாவது சிட்ரேலில் ஓர் 'ஆக்ஸோ'-தொகுதி (Oxo-group) இருப்பதைக் காட்டுகிறது. பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டுடன் சிட்ரேலை வெப்பப்படுத்தினால் **p**–சைமீன் உண்டாகிறது. சிட்ரேலில் மெத்தில் மற்றும் ஐசோப்-ரோப்பில் தொகுதிகளின் இருப்பிடங்களை நிச்சயிக்க செம்லர் (Semmler) இந்த வேதிவினையைக் கையாண்டார். எனவே, சிட்ரேல் வளைய வடிவமற்ற ஒரு சேர்மம் என்று உணர்ந்த செம்லர் அதற்கு I என்ற கார்பன் உட்கூட்டைக் கொடுத்தார். (இதில் இரண்டு ஐசோப்ரீன் அலகுகள் தலையுடன்வால் என்ற முறையில் சேர்க்கப்பட்டுள்ளதைக் காணலாம்.) சோடியம் ரசக்கலவையையும் (Sodium amalgam) ஆல்கஹாலையும் கொண்டு சிட்ரேலை ஒடுக்கினால் ஜெரேனியால் (Geraniol), $C_{10}H_{18}O$ என்ற ஓர் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. இதைச் சில்வர் ஆக்ஸைடு கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்தால் ஜெரேனிக் அமிலம் (Geranic Acid), $C_{10}H_{16}O_2$ உண்டாகிறது. ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின் பொழுது கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையில் எந்தவித

இழப்பும் இல்லாததால் சிட்ரேலில் உள்ள ஆக்ஸோ-தொகுதி ஓர் ஆல்டிஹைடு தொகுதியாகத்தான் இருக்கவேண்டும். காரம்



படம் 9.

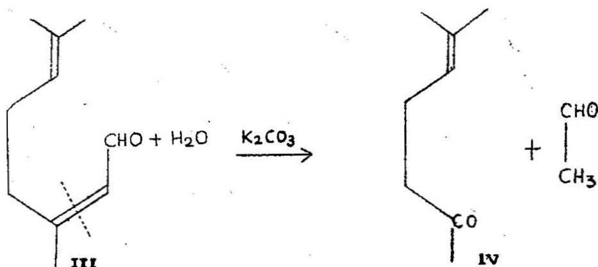
கலந்த பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் கொண்டும் பின்னர் குரோமிக் அமிலத்துடனும் சிட்ரேலை ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்யும்பொழுது அசெட்டோன், ஆக்ஸாலிக் அமிலம், லெவுலிக் அமிலம் (Laevulic acid) ஆகியவை உண்டாகின்றன. எனவே, சிட்ரேலுக்கு உள்ளமைப்பு, III இருப்பதாக வைத்துக்கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்பொழுது மேற்கூறிய விளைபொருள்கள்



படம் 10.

உண்டாவதைக் காரணம் கூறி விளக்கமுடியும். சிட்ரேலுக்கு இந்த உள்ளமைப்புதான் இருக்கிறது என்பதை வெர்லி

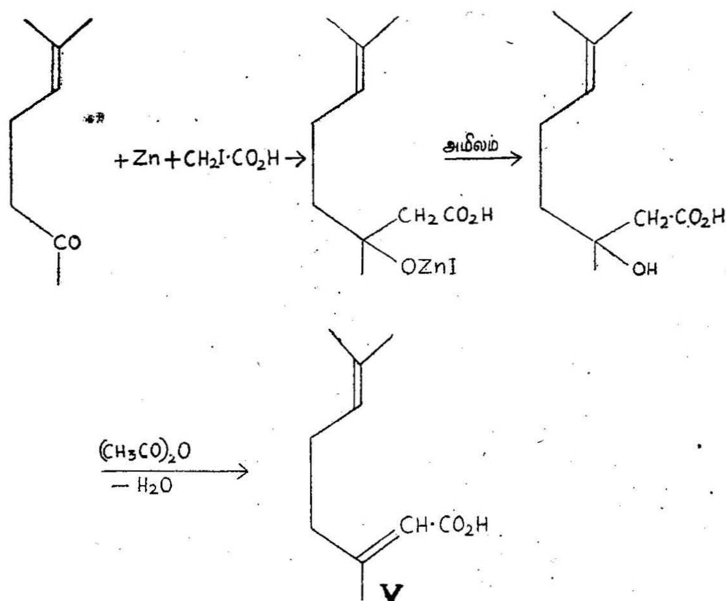
யின்(Verley) சோதனை உறுதிப்படுத்துகிறது. வெர்லி சிட்ரேலை நீர் கலந்த பொட்டாசியம் கார்பனேட்டின் உதவியால் 6-மெத்தில்-ஹெப்ட்-5-ஈன்-2-ஓன் (6-Methyl-hept-5-ene-2-one), IV-ஆகவும் அசெட்டால்டிஹைடாகவும் மாற்றமுறச் செய்தார்.



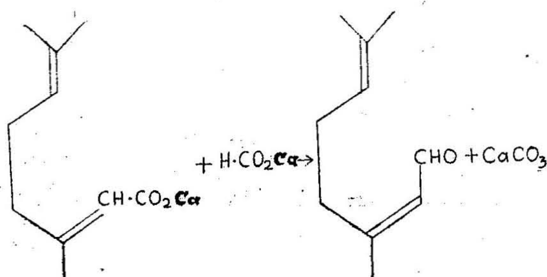
படம் 11.

உள்ளமைப்பு III–ல் இருக்கின்ற α : β–இரட்டைப் பிணைப்பில் பிளவு ஏற்படுவதாக வைத்துக்கொண்டால் இந்த விளைபொருள்கள் சிட்ரேலிலிருந்து உண்டாவதை எளிதில் விளக்கலாம். காரங் கலந்த வினைப்பான்களைக் (Alkalified reagents) கொண்டு பிளவு உண்டாக்குவது என்பது α : β–நிறைவுறு ஆக்ஸோ சேர்மங் களுக்குப் பொதுவானதொரு வேதிவினையாகும். இதற்கும் மேலாக மெத்தில் ஹெப்டீனோனையே அசெட்டோனாகவும் லெவுலிக் அமிலமாகவும் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்யலாம். இந்த வினை நிகழ்வதும் உள்ளமைப்பு III–க்குப் பொருந்துவதாக இருக்கிறது. பார்பியரும் பூவியால்ட்டும் (Barbier and Bouveault, 1896) செய்த தொகுப்பிலிருந்து (Synthesis) மெத்தில் ஹெப்டீனோனின் உள்ளமைப்பு ஏற்கெனவே தெரிந்த ஒன்றாகிறது. இவ்விருவரும் சோடியோ-அசெட்டில் அசெட்டோனை (Sodio-acetyl acetone) 2 : 4-டைபுரோமோ-2-மெத்தில் ப்யூட்டேனுடன் சுருக்க வினையில் (Condensation reaction) ஈடுபடுத்திக் கிடைக்கும் சேர்மத்தை அடர் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலுடன் இவைப்பப்படுத்தினார்கள். இந்த வினைகளின் இறுதியில் மெத்தில் ஹெப்டீனோன் உண்டானது. பிறகு, பார்பியரும் பூவியால்ட்டும் மெத்தில் ஹெப்டீனோனை துத்தநாகமும் அயோடோ அசெட்டிக் அமிலமும் கொண்டு ரி:ஃபர்மட்ஸ்கி வினையின் (Reformatsky reaction) உதவியால் ஜெரேனிக் அமிலமாக, V-ஐ மாற்றமுறச் செய்தனர். ஜெரேனிக் அமிலத்தின் கால்சியம் உப்பும் கால்சியம் ஃபார்மேட்டும் சேர்ந்த கலவையைக் காய்ச்சி வடித்து (Distillation)

தொகுப்பு முறையில் (Synthetic method) டீமன் (Tiemann) சிட்ரேலைத் தயாரித்தார். 1948ஆம் ஆண்டில் ஆரன்சும் வான்

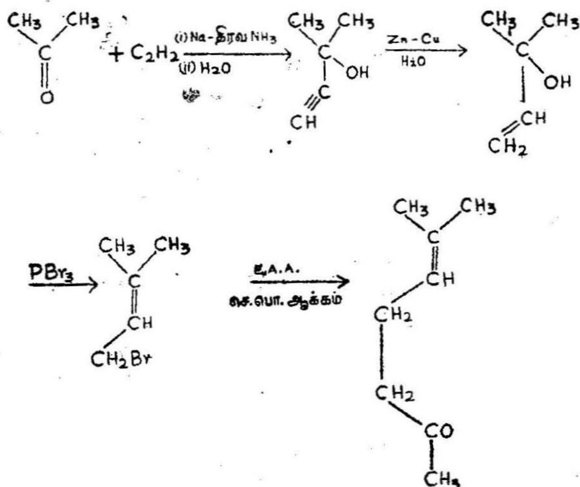


படம் 12.



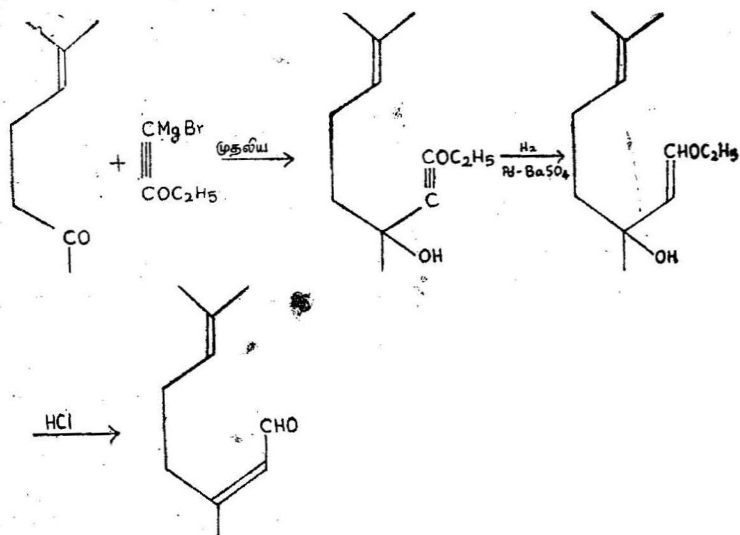
படம் 12-a.

டார்ப்பும் (Arens and Von Dorp) வேறொரு முறையில் சிட்ரேலைத் தயாரித்தனர். முதலில் மெத்தில் ஹெப்டீனேன் பின் குறிப்பிட்டபடி தயாரிக்கப்பட்டது. இந்த மெத்தில் ஹெப்டீனேன் ஈதாக்ஸி



படம் 13.

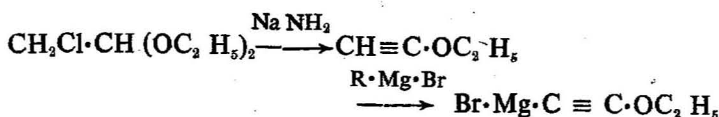
அசெட்டிலீன் மெக்னீசியம் புரோமைடுடன் (Ethoxy acetylene-magnesium bromide) சேர்க்கப்பட்டுக் கிடைத்த விளைபொருள் ஒடுக்கப்படுகிறது. பின்னர் ஹைட்ரஜன் குளோரைடைச் சேர்க்கும் போது அல்க்கைல் பகுதி நீக்கம் பெற்று சிட்ரேல் உண்டாகிறது.



படம் 14.

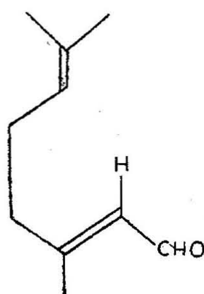
இந்தத் தொகுப்பின் இரு நிலைகளிலும் ஓர் அல்லிலிக் அமைப்பு மாற்றம் (Allylic rearrangement) நிகழ்வது கவனத்திற் குரியது.

குளோரோஅசெட்டால்டிஹைடு டைஎத்தில் அசெட்டாலி லிருந்து, ஈதாக்ஸி அசெட்டிலீன் மெக்னீசியம் புரோமைடைக் கீழ்க் கண்டபடி எளிதில் தயாரிக்கலாம்.

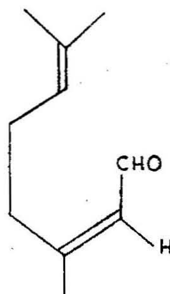


$$CH_2Cl\cdot CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{Na\,NH_2} CH\equiv C\cdot OC_2H_5 \xrightarrow{R\cdot Mg\cdot Br} Br\cdot Mg\cdot C\equiv C\cdot OC_2H_5$$

சிட்ரேல் மூலக்கூற்றை நுணுகி ஒப்பிட்டுக் காணும்பொழுது இரண்டு வடிவியல் ஐசோமர்கள் (Geometrical Isomers) இருக்க முடியும் என்பது தெரியவருகிறது. இயற்கையில் கிடைக்கும்



மாறுபக்க-ஐசோமர்
(Trans-isomer)
சிட்ரேல்-a
ஜெரேனியேல்



ஒரு பக்க-ஐசோமர்
(Cis-isomer)
சிட்ரேல்-b
நெரேல்

படம் 15.

சிட்ரேலில் இந்த இரண்டு ஐசோமர்களும் உள்ளன. இந்த இரு வித ஐசோமர்களும் தனித்தனியே பிரிக்கப்பட்டுள்ளன; இவை இருவித செமிகார்பசோன்களைக் கொடுக்கின்றன. சிட்ரேல்-*a*-இன் கொதிநிலை 118-119°C/20 மி. மீ., சிட்ரேல்-*b*இன் கொதிநிலை 117-118°C/20 மி.மீ., சயனோ அசெட்டிக் எஸ்டருடன் சிட்ரேல்-*a*, சிட்ரேல்-*b*ஐ விட வேகமாக வினைபுரிகிறது. சிட்ரேல்-*a*-இன் பைசல்ஃபைட் சேர்மம் குறைந்த கரைதிறன் உடையது. நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் வளையமாக்கல் வினையில் சிட்ரேலை 1-மெத்தில்-4-ஐசோப்ரோப்பிலிடீன் சைக்ளோஹெக்ஸ் - 1 -ஈன் - 3 - ஆல்

படம் 16.

(1-Methyl-4-Isopropylidene Cyclohex-1-en-3-ol) ஆக மாற்றுகிறது. சிட்ரேலின் இருவித ஐசோமர்களின் உருவ அமைப்புகளை நிர்ண யிக்க அவற்றைச் சார்ந்த ஆல்கஹால்கள் வளையமாக்கல் வினையில் ஈடுபடுத்தப்படுகின்றன.

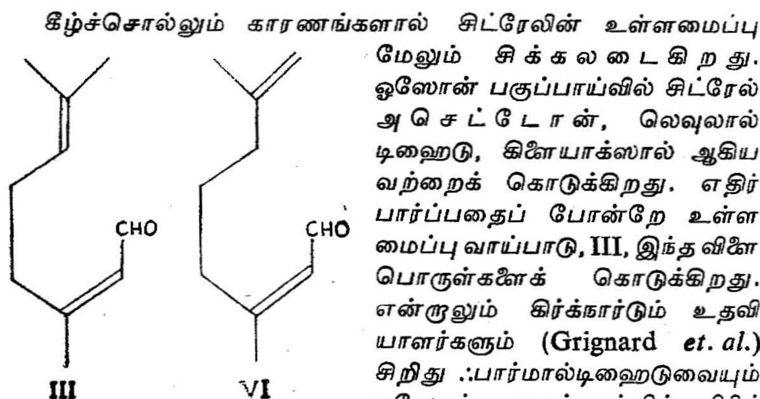
நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தை உபயோகித்துச் செய்யப் படும் வளையமாக்கல் வினையில் ஜெரேனியாலை (Geraniol) விட ஒன்பது மடங்கு வேகத்தில் நெரால் (Nerol) வளையமாகப் பிணைந்து α-டெர்ப்பைனியாலைக் கொடுக்கிறது. இந்த உண்மை யின் அடிப்படையில் ஜெரேனியாலுக்கு மாறுபக்க உருவ அமைப்பும் நெராலுக்கு ஒருபக்க உருவ அமைப்பும் கொடுக்கப் பட்டன. வளையமாதல் (Cyclisation) வினையில் ஈடுபடும் கார்பன் அணுவுக்கு(*) அருகாமையில் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி நெராலில் இருப்பதால், நெரால் அதிவேகமாக வினைபுரிகிறது.

படம் 17.

இந்த இரண்டு ஆல்கஹால்களும் சார்புள்ள ஆல்டிஹைடு களிலிருந்து ஹைட்ரஜனேற்றத்தில் உண்டாவதால் ஜெரேனியே

லுக்கு மாறுபக்க உருவ அமைப்பும் நெரேலுக்கு ஒருபக்க உருவ அமைப்பும் இருக்கின்றன என்பது விளங்குகிறது.

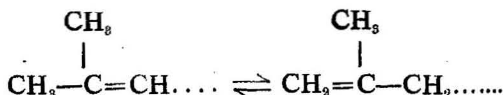
கீழ்ச்சொல்லும் காரணங்களால் சிட்ரேலின் உள்ளமைப்பு மேலும் சிக்கலடைகிறது. ஓஸோன் பகுப்பாய்வில் சிட்ரேல் அசெட்டோன், லெவுலால் டிஹைடு, கிளையாக்ஸால் ஆகியவற்றைக் கொடுக்கிறது. எதிர்பார்ப்பதைப் போன்றே உள்ளமைப்பு வாய்பாடு, III, இந்த விளை பொருள்களைக் கொடுக்கிறது. என்றாலும் கிர்க்னார்டும் உதவியாளர்களும் (Grignard *et. al.*) சிறிது ஃபார்மால்டிஹைடுவையும் ஓஸோன் பகுப்பாய்வில் பிரித்தெடுத்தனர். இது ஐசோப்ரோப்பினைல் (Isopropenyl) இறுதித் தொகுதி இருக்கின்ற உள்ளமைப்பு, VI, இருப்பதையும் காட்டுகிறது.



நீர் இணைந்துள்ள இடை நிலைச் சேர்மம்

படம் 18.

ஆகவே சிட்ரேல் என்பது இருவித ஜெரேனியேல்களையும் இருவித நெரேல்களையும் கொண்ட நான்கு பொருள்கள் உடைய ஒரு கலவையாகக் கொள்ளப்படுகிறது. ஐசோப்ரோப்பிலிடீன், ஐசோப்ரோப்பினைல் ஆகிய இரு வடிவங்களும் சிட்ரேலில் இருப்பதாக வைத்துக்கொண்டால் இந்த இரண்டு உள்ளமைப்புகளும், மூன்று கார்பன் அணுக்கள் கொண்ட ஓர் இயங்கு சமநிலை அமைப்பை (Tantomeric system) நிகழ்த்தும் சாத்தியக்கூறு இருக்கிறது.



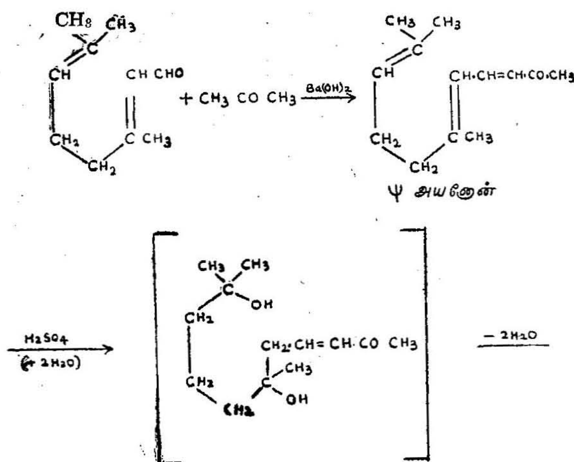
$$CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}CH\ldots \rightleftharpoons CH_2{=}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{-}CH_2\ldots\ldots$$

சமீபகாலத்தில் இத்துறையில் செய்யப்பட்ட ஆய்வுகளிலிருந்து ஐசோப்ரோப்பிலிடீன், ஐசோப்ரோப்பினைல் ஆகிய இரண்டு வடிவங்களும் சேர்ந்து சிட்ரேலில் இருப்பதற்கான சாத்தியக்கூறு சந்தேகிக்கப்படுகிறது. இயற்கையில் கிடைக்கும் வளைய வடிவமற்ற மானோ டெர்பீன்கள் யாவும் ஐசோப்ரோப்பிலிடீன்-இறுதித் தொகுதி அமைப்பு மட்டும் கொண்ட ஒரு தனிப் பிரிவில் அடங்கத்தோன்றுவதாக அகச்சிவப்பு நிரல் ஆய்வுகள்

காட்டுகின்றன (பர்னூர்டு, பேட்மேன் ஏனையோர், 1950). நிலை யிறக்க ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது ஐசோப்ரோப்பிலிடீனிலிருந்து ஐசோப்ரோப்பினைலாக குறை அமைப்புமாற்றம் (Partial rearrangement) நடைபெறுவதால், இந்த முறையின் அடிப்படையில் நுண்ணிய உள்ளமைப்பைத் தீர்மானம் செய்வது நம்பகமான தல்ல என்று இவ்வல்லுநர்கள் கருதுகிறார்கள்.

அயனோன்கள் (Ionones)

அயனோன்கள் சிட்ரேலிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகின்றன. அவை களின் நீர்த்த கரைசல்கள் வாசனைப் பொருள்களாகப் பயன் படுகின்றன. சிறிதளவு பேரியம் ஹைட்ராக்ஸைடு அல்லது சோடியம் கார்பனேட் அல்லது சோடியம் ஈதாக்ஸைடு (NaOEt) இருக்கும்பொழுது சிட்ரேலை அசெட்டோனுடன் சுருக்குவினையில் ஈடுபடுத்தினால் ψ-அயனோன் உண்டாகிறது, கிளிசரால் கலக்கப் பட்ட நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் ψ-அயனோனை வெப்பப் படுத்தினால் α-அயனோனும் β-அயனோனும் சேர்ந்த கலவை யொன்று உண்டாகிறது.வளையமாக்கு கரணியின் (Cyclising agent) தன்மையைப் பொறுத்து α-வுக்கும் β-வுக்கும் உள்ள விகிதம் மாறுபடுகிறது. உதாரணமாக நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தினால் β-அயனோன் முக்கிய வினைபொருளாகக் கிடைக்

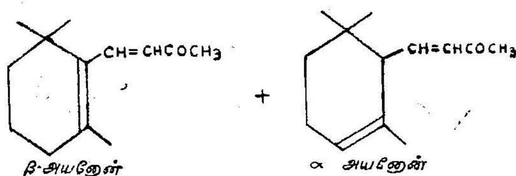


நீர் இணைந்துள்ள இடைநிலைச் சேர்மம்

படம் 18-a.

கிறது. ஃபாஸ்பாரிக் அமிலத்தை உபயோகித்தால் α-அயனோன் முக்கிய வினைபொருளாகக் கிடைக்கிறது. இயற்கை வளத்தி

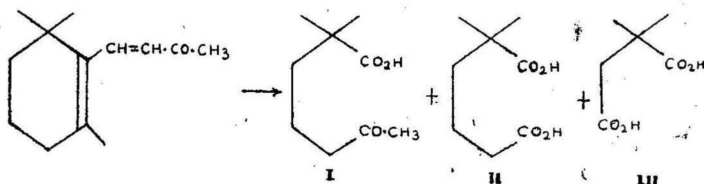
விருந்து (Natural sources) இரண்டு அயனோன்களும் தயாரிக்கப் படுகின்றன. β-அயனோன் ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்றது. α-அயனோன் ஒரு சமச்சீர்மையற்ற (Asymmetric) கார்பன் அணுவைக் கொண்டிருப்பதால் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய வடிவங்களில் அதனால் இருக்கமுடியும். α-அயனோனின் (+), (−), (±) வடிவங்கள் இயற்கையில் கிடைக்கின்றன. β-அயனோனின் மிகவும் நீர்த்த எத்தனால் கரைசல்கள் செங்கருநீலமலர் (Violets) வகையின் மணம் பொருந்தியவை.



β -அயனோன்

படம் 18-a-1

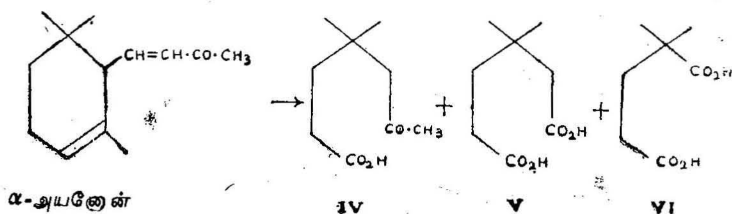
பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டின் உதவியால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து கிடைத்த விளைபொருள்களை ஆய்ந்து அயனோன்களின் உள்ளமைப்புகள் தீர்மானிக்கப்பட்டன. ஜெரேனிக் அமிலம், I, α : α-டைமெத்தில் அடிபிக் அமிலம் (α : α-Dimethyl adipic acid), II, α : α-டைமெத்தில் சக்ஸினிக் அமிலம் (α : α-Dimethyl succinic acid), III, ஆகியவற்றை β-அயனோன் கொடுத்தது. மாறாக ஐசோஜெரேனிக் அமிலம் IV, β : β-டை



β-அயனோன்

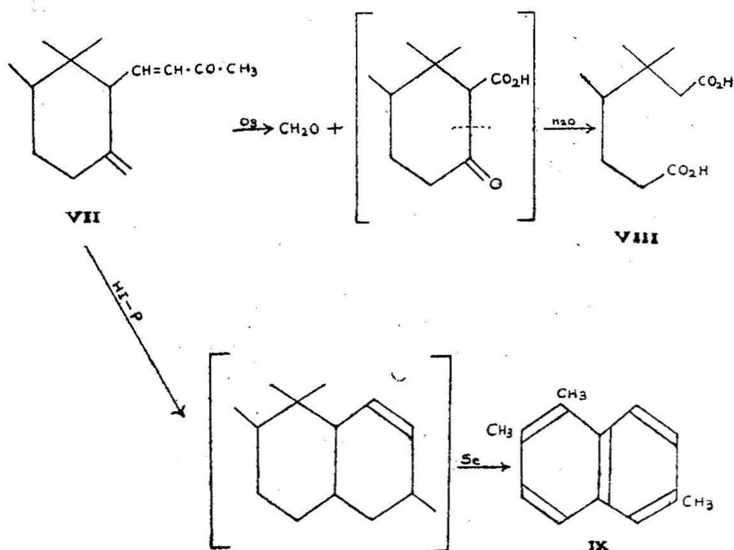
படம் 19.

மெத்தில் அடிபீக் அமிலம் (β : β-Dimethyl adipic acid), V, α : α-டைமெத்தில் குளுட்டாரிக் அமிலம் (β : β-Dimethyl glutaric acid), VI, முதலியவற்றை α-அயனோன் கொடுத்தது. அயனோன்



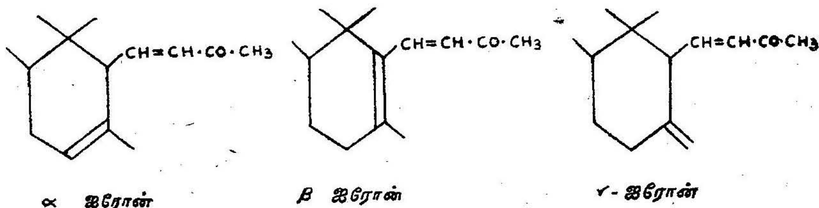
படம் 20.

கள் ஐரோனை ஒத்திருக்கின்றன; பகட்டான மலர்களையும் கத்தி போன்ற இலைகளையுமுடைய தண்டங் கிழங்குச் செடிகளின் வேர் களிலிருந்து (Orris root) தயாரிக்கப்படும் எண்ணெயில் ஐரோன் இருக்கிறது. ருஸிக்காகவும் (Rucicka) உடன் பணியாளரும் ஐரோனின் உள்ளமைப்பை உறுதிப்படுத்தினர். ஓஸோன் பகுப்பாய்வில் ஐரோன், ∴பார்மால்டிஹைடுவையும், β : β : γ ட்ரைமெத்தில் பிமலிக் அமிலத்தையும் (β : β : γ-Trimethyl pimelic acid), VIII, கொடுப்பதை அவர்கள் காட்டினர். மேலும்,



படம் 21.

சிவப்பு பாஸ்.:பரஸையும், ஹைட்ரோ அயடிக் அமிலத்தையும் கொண்டு ஒடுக்கிப் பின்னர் செலீனியத்தை உபயோகித்து ஹைட்ரஜன் நீக்கம் செய்யும்பொழுது ஐரோன் 1 : 2 : 6 - ட்ரை மெத்தில் நா.:ப்தலீனைக் (1 : 2 : 6 - Trimethyl naphthalene), IX, கொடுக்கிறது. எனவே ஐரோனை உள்ளமைப்பு VII-ஆல் ருஸிக்கா குறித்தார். மேலும், மூன்று ஐசோமர்கள் சேர்ந்த கலவையாக ஐரோன் இருப்பதையும் ருஸிக்கா காட்டினர்.



படம் 22.

ஜெரேனியால் (Geraniol) - $C_{10}H_{18}O$-கொதிநிலை 229-230°C (757 மி. மீ. அழுத்தத்தில்)

திறந்த சங்கிலித்தொடருள்ள டெர்பீன் ஆல்கஹால்களில் ஜெரேனியால் முக்கியமானதாகும். முதன் முதலில் 'பால்மரோசா' (Palmarosa) எண்ணெயிலிருந்து 1871-இல் ஜேகப்சனுல் (Jacobson) தயாரிக்கப்பட்டது. அவர் படிக அமைப்புள்ள ஜெரேனியாலின் கால்சியம் சார்புப்பொருளைப் பிரித்தெடுத்தார். அதனுடன் நீரைச் சேர்த்து ஜெரேனியாலைத் தயாரித்தார். பலவகைப்பட்ட இந்தியப் புல்வகைகளில் ஜெரேனியால் இருக் கிறது. 'பெலார்கோனியம் ஓடோரான்டிசிமம்' (Pelargonium Odorantissimum) என்ற தாவர வகையில் குளுகோசைடாக ஜெரேனியால் இருக்கிறது. நறுமணம் அளிக்கும் எஸ்டர்களின் ஒரு பகுதிப்பொருளாக ஜெரேனியால் விளங்குகிறது.

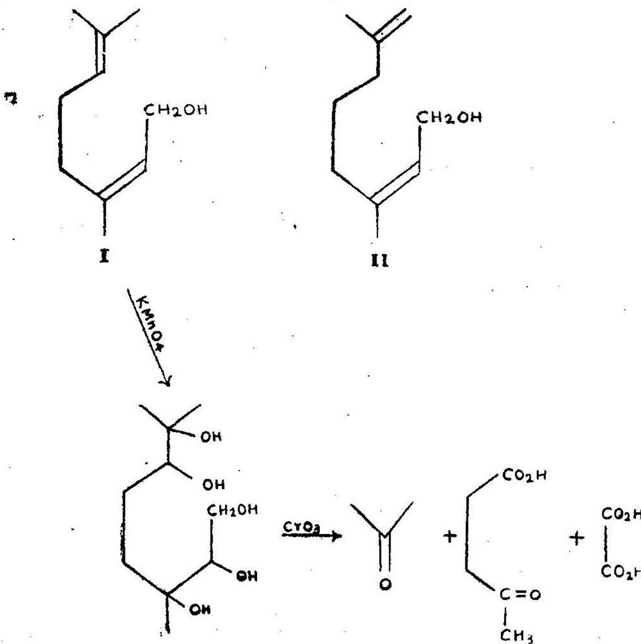
கீழ்க்காணும் சான்றுகளிலிருந்து ஜெரேனியாலின் அமைப்பு, இயைபு தீர்மானிக்கப்படுகிறது.

(1) ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் கார்பன் அணுக்களில் இழப்பு இல்லாமல், முதலில் ஓர் ஆல்டிஹைடுவையும் (சிட்ரேல்), பின்னர் ஓர் அமிலத்தையும் (ஜெரேனிக் அமிலம்) ஜெரேனியால் கொடுப்பதால் அது ஓர் ஓரிணைய (Primary) ஆல்கஹால் என்பது அறியப்படுகிறது, நீர்த்த அசெட்டிக் அமிலம்-ஆல்கஹால்

கலவையுடன் சோடியம் ரசக்கலவையைச் சேர்த்து, சிட்ரேலை ஒடுக்கும்பொழுது ஜெரேனியால் உண்டாகிறது.

(2) புரோமினுடன் சேர்ந்து ஒரு டெட்ராபுரோமைடைக் கொடுப்பதால் ஜெரேனியாலில் இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகள் இருப்பது தெரிகிறது.

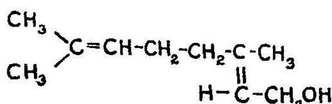
(3) குளிர்ந்த பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலுடன் அது ஒரு பல்ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹாலைக் (Polyhydroxy alcohol) கொடுக்கிறது. நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் கலந்த பொட்டாசியம் டைக்ரோமேட்டுடன் இந்த ஆல்கஹால் வீரிய ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து, அசெட்டோன், லெவுலிக் அமிலம், ஆக்ஸாலிக் அமிலம் முதலியவற்றைக் கொடுக்கிறது. இந்த சான்றுகளிலிருந்து டீமானும் செம்லரும் (Tiemann and Semmler) ஜெரேனியாலுக்கு உள்ளமைப்பு, I, இருப்பதாக முடிவுசெய்தனர்.

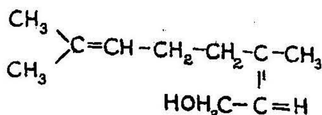


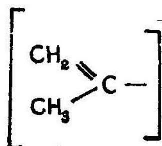
படம் 23.

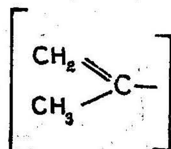
இதேச் சான்றுகளின் அடிப்படையில் ஜெரேனியாலுக்கு உள்ளமைப்பு, II, இருக்கலாமென்ற புதுக்கருத்தை வெர்லி

வெளியிட்டார். இயற்கையில் கிடைக்கும் ஜெரேனியால் இரண்டும் சேர்ந்ததொரு கலவையாக இருக்கலாம். இவை கிடைக்கும் தாவரங்களைச்சார்ந்து அவற்றின் விகிதம் வேறு படுகிறது. ஓஸோன் பகுப்பாய்வின் முடிவுகளை வைத்து உள்ளமைப்பைத் தீர்மானிப்பது அவ்வளவு சரியானதல்ல. என்றாலும் டைஹைட்ரோஜெரேனிக் அமிலம் ஃபார்மால் டிஹைடுவையும், அசெட்டோனையும் ஓஸோன் பகுப்பாய்வில் கொடுப்பது, இந்த அமிலத்தில் ஐசோப்ரோப்பினைல், ஐசோப் ரோப்பிலிடீன் உள்ளமைப்புகளிரண்டும் இருப்பதைக் காட்டு கிறது. படிக ஜெரேனில் அமீன்ஹைட்ரோகுளோரைடு ஒரு தூய ஐசோப்ரோப்பிலிடீன் சேர்மம் என்பதை பேட்மானும் ஜெஃப்ரியும் (Batemann and Jeffrey) X-கதிர் பகுப்பில் கண்டனர். எனினும் துவக்கத்தில் இருந்த ஐசோப்ரோப்பினைல் சேர்மம் படிகமாதலின்போது அழிந்திருக்கும் சாத்தியமும் உள்ளது. ஐசோப்ரோப்பினைல் அல்லது ஐசோப்ரோப்பிலிடீன் இரட்டைப் பிணைப்பைப் புறக்கணித்துவிட்டுக் காணும்பொழுது கிடைக்கும் சாத்தியமான வடிவியல் ஐசோமர்களில், ஜெரேனியால் H-ம் CH_3-தொகுதியும் எதிர்நிலையில் இருக்கும் மாறுபக்க ஐசோமராகும். மற்றொரு ஐசோமரான நெராலுக்கு, மாறுபட்ட பௌதிகமாறிலிகள் உள்ளன. நீர்த்த கனிம அமிலங்களை உபயோகித்துச் செய்யப்படும் வளையமாக்கல் வினையில் ஜெரேனியாலைவிட ஒன்பது மடங்கு வேகத்தில் நெரால் வளைய மாகப் பிணைந்து α-டெர்பைனியாலைக் கொடுக்கிறது. இந்தவினை இவ்விரு ஆல்கஹால்களின் உள்ளமைப்புகளை வேறுபடுத்தியறிய உபயோகமாகிறது.







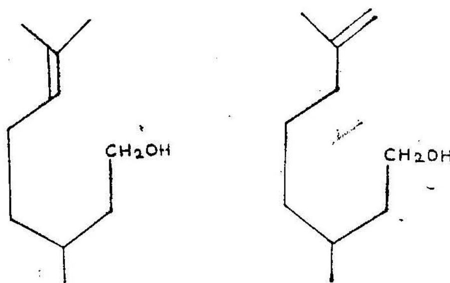


ஜெரேனியால் நெரால்

படம் B-1

இயற்கையில் நெராலும் நிறைய எசன்ஸ் எண்ணெய்களில் இருக்கிறது. உதாரணத்திற்கு நெரோலி எண்ணெய் (Oil of

Neroli) பெர்க்மாட் எண்ணெய் (Oil of Bergmot) முதலியவற்றைக் கூறலாம். இரண்டும் எலுமிச்சை வகையைச் (Citrus group) சார்ந்த தாவரங்களில் உள்ளன. நெரோலின் கொதிநிலை 225-226°C. ஜெரேனியாலை ஹைட்ரஜனை உபயோகித்து வினைவேகமாற்றி பிளாட்டினம் பிளாக்காக (Platinum Black) இருக்கும்பொழுது ஒடுக்கினுல் 3 : 7-டைமெத்தில் ஆக்டனுல், 3 : 7-டைமெத்தில் ஆக்டேன் இரண்டும் கிடைக்கின்றன. வினைவேக மாற்றி மாறுபடும்பொழுது வேறு வினைபொருள்கள் கிடைக்கின்றன. உதாரணமாக கூழ்பிரிகை நிலையில் (Colloidal) உள்ள பிளாட்டினம் அல்லது பல்லாடியத்தை உபயோகித்தால் சிட்ரோநெல்லால் (Citroneilol) உண்டாகிறது.



சிட்ரோநெல்லால்

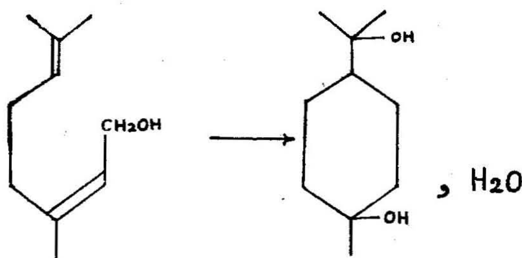
படம் 24.

ஓஸோன் பகுப்பில் ஜெரேனில் அசெட்டேட் மூன்று சதவீதத்துக்கும் குறைவான ஃபார்மால்டிஹைடுவைக் கொடுப்பதால் ஜெரேனில் அசெட்டேட்டும் எனவே ஜெரேனியாலும் பெரும்பாலும் ஐசோப்ரோப்பிலிடின் உள்ளமைப்பைக் கொண்டுள்ளன என்று நைட்ஸும் உடன் பணியாளரும் (Knights *et. al*) முடிவு செய்தனர்.

நீரேற்றமடைந்த அல்லது அடையாத இருவித வளைய வடிவுள்ள வினைபொருள்களையும் தயாரிக்கலாம். ஜெரேனியாலை 5 சதவீத சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் குலுக்கினுல் அது டெர்பின் ஹைட்ரேட்டாக (Terpin hydrate) மாறுகிறது. 1-2 சதவீத சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் கலந்த அசெட்டிக் அமிலக் கரைசலில் ஜெரேனில் அசெட்டேட்டை 15 நாட்களுக்கு வைத்திருந்தால் அது α-டெர்ப்பைனியாலாக மாற்றமடைகிறது.

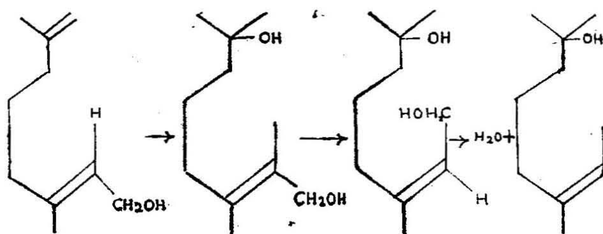
வளையமாக்கல் வினையில் ஜெரேனியாலும் நெராலும் வேறுபட்ட வேகத்தில் ஈடுபடுவதைக் காட்டுவதால் கீழ்க்காணும் வினை

ஒத்துக் கொள்ளக்கூடிய ஒரு விளக்கமாக அமைகிறது; மாறு பக்க நிலையிலிருந்து ஒருபக்க நிலைக்கு மாற்றமடைய வேண்டிய



படம் 25.

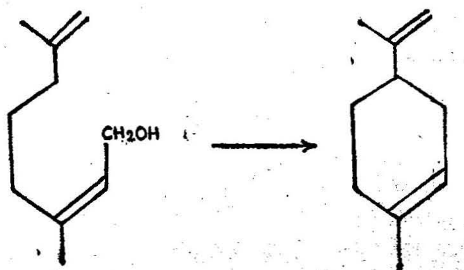
அவசியம் நெராலுக்கு இல்லை. 200°C வெப்பநிலையில் உள்ள



α-டெர்ப்பைனியால்

படம் 26.

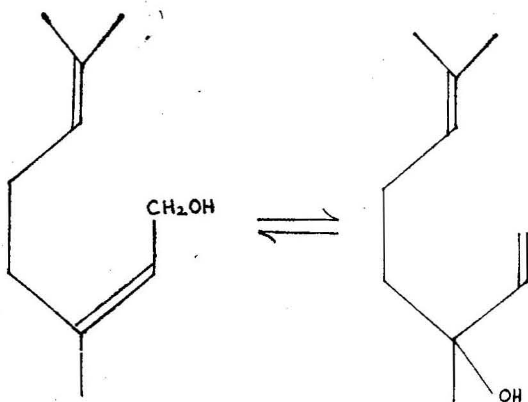
பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் அல்லது நைட்ரஜன் குளோரைடு அல்லது திறன்சேர் கரி (Activated charcoal) ஜெரேனியாலை டைபெண்ட்டினை மாற்றுகிறது.



படம் 27.

லினலூல் (Linalool), $C_{10}H_{18}O$ *கொ. நி. 198-199°C*

இது ஓர் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள சேர்மம். ரோஸ் எண்ணெயில் (—) அமைப்பும் ஆரஞ்சு எண்ணெயில் (+) அமைப்பும் உள்ளன. இந்த சேர்மம் ஒரு முவ்வினைய ஆல்கஹால் என்று காட்டப்பட்டுள்ளது. மேலும், வினைவேகமாற்றி இருக்கும் பொழுது செய்யப்படும் ஹைட்ரஜன் ஏற்றத்தில் இரண்டு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூறுகளுடன் சேருவதால் லினலூலில் இரண்டு இரட்டைப்பிணைப்புகள் இருக்கவேண்டுமென்பது தெரிகிறது. அசெட்டிக் நீரிலியுடன் வெப்பப்படுத்தும்பொழுது லினலூல் ஜெரேனில் அசெட்டேட்டாக மாற்றம் அடைகிறது. ஜெரேனில் அசெட்டேட்டை நீராவியுடன் அழுத்தத்தில் 200°C-க்கு வெப்பப் படுத்தினல் அது லினலூலாக மாற்றமுறுகிறது. ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கரைக்கப்பட்ட டொலுவீன் கரைசலுடன் லினலூலை 100°C-க்குச் சூடாக்கினல் ஜெரேனில் குளோரைடு உண்டாகிறது. இது நீர்சேர்ந்த சில்வர் ஆக்ஸைடை உடைய பென்சீன் கரைசலுடன் சேர்க்கப்படும்பொழுது திரும்பவும் லினலூலாக மாற்றமடைகிறது. இந்த வினைகள் க்ரோட்டில் ஆல்கஹால் ஹைட்ரஜன் புரோமைடுடன் சேரும்போது நிகழும் வினைகளை ஒத்திருக்கின்றன; க்ரோட்டில் ஆல்கஹால் ஹைட்ரஜன் புரோமைடுடன் வினைபுரியும்



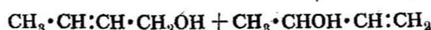
படம். 28.

பொழுது இறுதியில் க்ரோட்டில் புரோமைடும், மெத்தில் வைனில் கார்பினில் புரோமைடும் (Methyl Vinylcarbinyl bromide) சேர்ந்ததொரு கலவை கிடைக்கிறது. இந்த வினைபொருள்களில் **ஏதாவதொன்றை** நீர்சேர்ந்த சில்வர் ஆக்ஸைடுடன் வினைபுரியச்

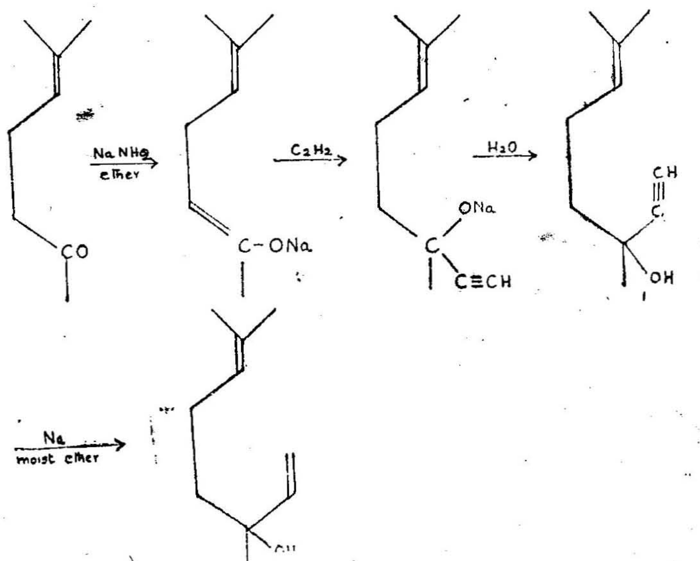
செய்தால் க்ரோட்டில் ஆல்கஹாலும் மெத்தில்வைனில் கார்பினாலும் சேர்ந்ததொரு கலவை கிடைக்கும். அல்லைலிக் அமைப்பு







மாற்றம் (Allylic rearrangement) நிகழும் தன்மையைப் பொருத்து லினலூலின் உள்ளமைப்பைத் திட்டப்படுத்துவது சிக்கலடைகிறது. ஜெரேனியாலின் உள்ளமைப்பு ஏற்கனவே தெரிந்த ஒன்றாகையால் அல்லைலிக் அமைப்புமாற்றத்தின் அடிப்படையில் லினலூலின் சாத்தியமான உள்ளமைப்பை எழுதலாம். ருஸிக்கா செய்த தொகுப்பு முறையினால் லினலூலுக்குக் கொடுக்கப்பட்ட இந்த உள்ளமைப்பு உறுதிப்படுகிறது. 6-மெத்தில்-ஹெப்ட்-5-ஈன்-2-ஓன் (6-Methyl-hept-5-en-2-one)-இல் தொடங்கி, கீழ்க் கண்ட முறையில் லினலூல் தயாரிக்கப்பட்டது.



(±) லினலூல்

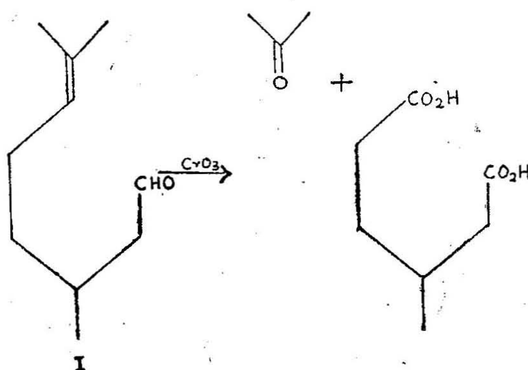
படம் 29.

சிட்ரோநெல்லேல் (Citronellal), $C_{10}H_{18}O$

சிட்ரோநெல்லா எண்ணெயில் (Citronella Oil) உள்ள இந்த சேர்மம், ஓர் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய ஆல்டிஹைடாகும்.

சிட்ரோநெல்லேலை சோடியம் ரசக்கலவையைக் கொண்டு குறைத்தால் சிட்ரோநெல்லால் (Citronellol), $C_{10}H_{20}O$, என்ற ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது; ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் அது சிட்ரோநெல்லிக் அமிலமாக, $C_{10}H_{18}O_2$, மாறுகிறது. சிட்ரோநெல்லேலின் ஐசோமரான ரோடினேல் (Rhodinal) என்ற மற்ருரு ஆல்டிஹைடு ஒடுக்கத்தின்போது சிட்ரோநெல்லாலின் ஐசோமரான ரோடினல் (Rhodinol) என்ற ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது. மேலும், எத்தில் ஜெரேனேட்டை சோடியமும் எத்தனலும் கொண்டு குறைக்க ரோடினல் உண்டாகிறது (பூவியால்ட்டும் உடன் பணியாளரும் - 1900).

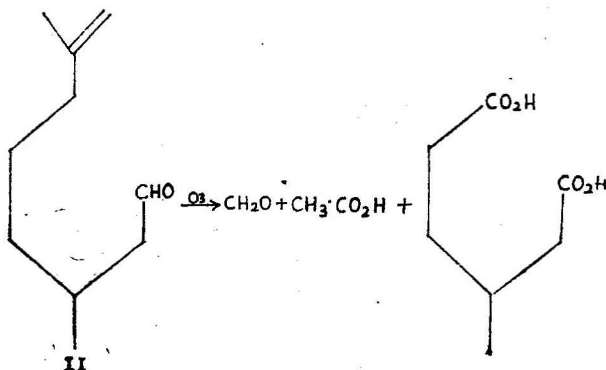
சிட்ரோநெல்லேலைக் குரோமிக் அமிலம் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்தால் அது, β-மெத்தில் அடிபிக் அமிலத்தையும் அசெட்டோனையும் கொடுக்கிறது. ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது இதே விளைபொருட்களைத்தான் ரோடினேலும் கொடுக்கிறது. எனவே, ரோடினேலையும், சிட்ரோநெல்லேலையும் உள்ளமைப்பு I-ஆல் குறிப்பது பொருந்தும். என்ருலும் ஓஸோன் பகுப்பில் β-மெத்தில் அடிபிக் அமிலம், அசெட்டோன் ஆகியவற்றுடன் சிறிது ஃபார்மால்டிஹைடுவையும் சிட்ரோநெல்லேல் கொடுக்கிறது. சிட்ரோநெல்லேலுக்கு I, II என்ற இரண்டு



படம் 30.

உள்ளமைப்புகளும் இருப்பதை இந்த வேதிவினைகளின் முடிவுகள் காட்டுகின்றன. ஆகவே, சிட்ரோநெல்லேல் ஐசோப்ரோப்பிலிடீன் இறுதித் தொகுதியை உடைய உள்ளமைப்பு I-ம் ஐசோப்ரோப்பினைல் இறுதித் தொகுதியை உடைய உள்ளமைப்பு II-ம் சேர்ந்த ஒரு கலவையாகத் தோன்றுகிறது. இவையாவினும் மேலாக,

ரோடினேல் சிட்ரோநெல்லேலுடன் முற்றிலும் ஒன்றுபட்டு இருப்பதையும், ஆனால் இரண்டு அமைப்புகளும் (I, II) வேறுபட்ட

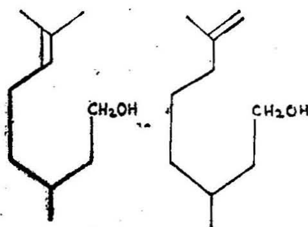


படம் 31.

விகிதங்களில் சேர்ந்த மற்றொரு கலவையாக இருப்பதையும் ரோடினேலைப் பற்றிய விரிவான நுண்ணாய்வு காட்டுகிறது.

சிட்ரோநெல்லாலும், ரோடினலும் (Citonellol and Rhodinol)

ரோஸ் மற்றும் ஜெரேனியம் எண்ணெய்களில் (—) சிட்ரோநெல்லால் இருக்கிறது; இது கீழ்க்கண்ட இரண்டு அமைப்புகளும் உள்ள ஒரு கலவையாகும் சோடியம் அல்லது அலுமினியம் ரசக் கலவையைக் கொண்டு சிட்ரோநெல்லேலைக் குறைத்து (+) சிட்ரோநெல்லால் தயாரிக்கப்படுகிறது. அது ஜாவா சிட்ரோநெல்லா எண்ணெயிலும் இருக்கிறது.



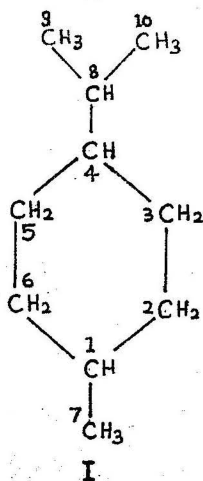
படம் 32.

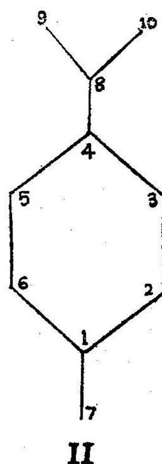
சிட்ரோநெல்லாலுடன் ரோடினல் முற்றிலும் ஒன்றுபட்டு இருந்தாலும் சிட்ரோநெல்லாலில் இருப்பதைப் போலல்லாமல் இரண்டு அமைப்புகளும் வேறுபட்ட விகிதங்களில் ரோடினலில் கலந்துள்ளன. சிட்ரோநெல்லாலுக்கும் ரோடினலுக்கும் உள்ள முற்றொருமையை ஓஸோன் பகுப்பில் உண்டாகும் விளைபொருள்கள் காட்டுகின்றன.

3. ஒரு வளைய மானோடெர்பீன்கள்
(MONOCYCLIC TERPENES)

பெயரிடுதல்

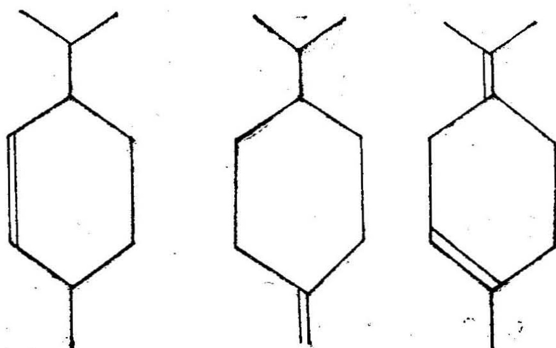
ஒரு வளைய மானோடெர்பீன்களை முறையாகப் பெயரிடுவதற்காக *p*-மெத்தில் ஐசோப்ரோப்பைல் சைக்ளோ ஹெக்சேன் (*p*- Methyl isoprophyl cyclo hexane), ஹெக்ஸா ஹைட்ரோ - *p*-சைமீன் (Hexa hydro-p-Cymene) அல்லது *p*-மென்த்தோன் எனப்படும் $C_{10}H_{20}$ மூலக்கூறு வாய்பாடுடைய முற்றிலும் நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன் முதனிலைப் பொருளாக எடுத்துக்





படம் 33.

கொள்ளப்படுகிறது. இது ஒரு செயற்கைச் சேர்மம். இதன் கொதிநிலை 170°C *p*-மென்த்தேனை உள்ளமைப்பு I-ஆல் குறிக்கலாம். நடைமுறை மரபுப்படி அது II-ஆல் குறிக்கப்படுகிறது. பதிலிகள் (Substituents) மற்றும் இரட்டைப் பிணைப்புகளின் இருப்பிடங்கள் எண்களால் குறிக்கப்படுகின்றன. எண்ணிடும் முறை I, II உள்ள உள்ளமைப்புகளில் காட்டப்பட்டுள்ளது. *p*-மென்த்தேனின் சார்புச் சேர்மம் ஒன்றில் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட இரட்டைப்பிணைப்புகள் இருந்தால், அவற்றைக் குறிப்பதற்கு அவை ஆரம்பமாகும் முதல் கார்பன் அணுவின் எண்ணால் மட்டும் எப்போதும்போல் குறித்தால் இரட்டைப்பிணைப்பின் இருப்பிடத்தைக் காட்டுவதில் குழப்பமேற்பட்டுவிடும். இக்குழப்பத்தைத் தவிர்க்க இரட்டைப் பிணைப்பில் இணைந்துள்ள இரண்டாவது கார்பன் அணுவின் எண்ணும் சேர்த்துக் கொள்ளப்படுகிறது. ஆனால் இது அடைப்புக் குறியினுள் எழுதப்படுகிறது. கீழ்க்காணும் உதாரணங்கள் மேற்சொன்ன முறைகளில் பெயரிடுவதை விளக்குகின்றன.



Δ^2-*p*-மென்த்தீன்
2-*p*-மென்த்தீன்
p-மென்த்-2-ஈன்
p-மென்த்தீன்-2

p-மென்த்
1 (7) - ஈன்

p-மென்த்தா
1 : 4 (8) டையீன்

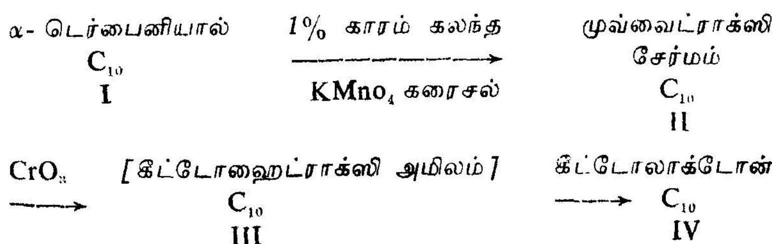
படம் 34.

முதல் உதாரணத்தில் பெயரிடும் முறையில் உள்ள எல்லா வகைகளும் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. இரண்டாவது மூன்றாவது உதாரணங்களில் பழக்கத்திலிருக்கும் பெயரிடும் முறை மட்டும் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

α-டெர்ப்பைனியால் (α-Terpineol)

இது ஓர் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய மானோடெர்பீன்; இயற்கையில் (+), (—), (±) என்ற மூன்று அமைப்புகளிலும் இருக்கிறது. இதன் சுழிமாய்க் கலவையின் (Racemic mixture) உருகுநிலை 35°C இதன் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{10}H_{18}O$. α-டெர்ப்பைனியாலில் உள்ள ஆக்ஸிஜன் அணு மூவிணைய ஆல்கஹால் தொகுதியாக இருப்பதை அதன் வேதிவினைகள் காட்டுகின்றன. அது இரண்டு புரோமின் அணுக்களுடன் சேருவதால் அதன் உள்ளமைப்பில் ஓர் இரட்டைப்பிணைப்பு இருப்பது தெரிகிறது. ஆகவே α-டெர்ப்பைனியாலுடைய நிறைவுற்ற முதனிலை ஹைட்ரோகார்பனின் மூலக்கூறு வாய்பாடு ($C_{10}H_{20}$) ஆகும். இது (ஒரு வளைய) சைக்ளோ அல்க்கேன்களின் பொதுவான மூலக்கூறு வாய்பாடான $C_n H_{2n}$ ஐ ஒத்திருக்கிறது. இதிலிருந்து α-டெர்ப்பைனியால் ஓர் ஒருவளைய சேர்மம் என்பது தெரிகிறது.

சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் α-டெர்ப்பைனியாலை வெப்பப்படுத்தினால் சிறிதளவு *p*-சைமீன் உண்டாகிறது. α-டெர்ப்பைனியால் ஓர் ஒருவளைய உள்ளமைப்புடையது என்ற தற்காலிமாக மேற்கொள்ளப்பட்ட கருத்துடன் இதையும் இணைத்துப் பார்க்கும்பொழுது α-டெர்ப்பைனியாலுக்கு *p*-சைமீன் கார்பன் உட்கூடு இருப்பது நியாயமென்பது விளங்குகிறது. எனவே α-டெர்ப்பைனியாலென்பது ஓர் இரட்டைப்பிணைப்பும் ஓர் மூவிணைய ஆல்கஹால் வினைசெயல் தொகுதியும் (Functional group) உடைய *p*-மென்த்தேனை இருக்கலாமென்று முடிவு செய்யலாம். α-டெர்ப்பைனியாலைப் படிப்படியாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்து, இந்த வினைசெயல் தொகுதிகளின் இருப்பிடங்களை வல்லாக் (Wallach) உறுதிப்படுத்தினர். வல்லாக்கின் பணியில் கிடைத்த முடிவுகள் கீழ்க்காணும் விளக்க அட்டவணையில் காட்டப்பட்டுள்ளன. கார்பன் அணுக்களுக்கு ஏற்படும் மாற்றங்களைத் தெளிவுபடுத்துவதற்குக் கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை மட்டும் காட்டப்பட்டிருக்கிறது.



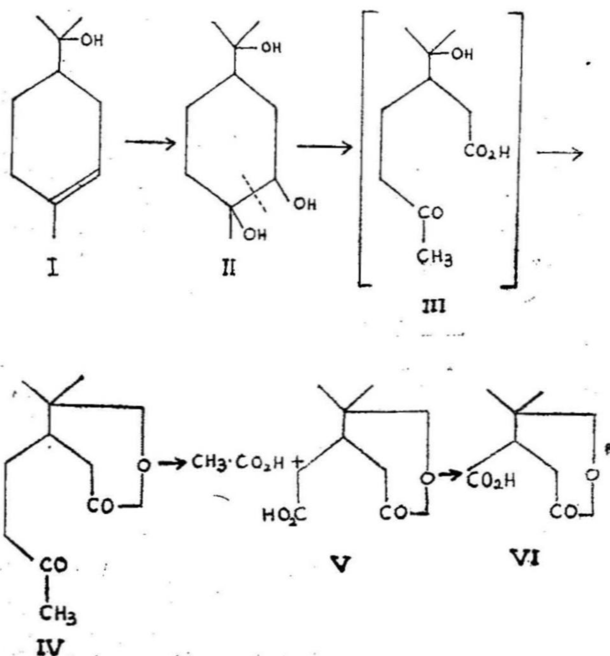
↓ சூடான காரம் கலந்த $KMnO_4$

டெரெபிக் அமிலம் KMno 4 ← டெர்ப்பைனிலிக் அமிலம்

C_7 IV C_8 V + $CH_3 \cdot CO_2H$

காரம் கலந்த பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டின் உதவியால் α- டெர்ப்பைனியாலை, I, ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்தால் அது இரட்டைப்பிணைப்பை நீரேற்றமுறச்செய்து முவ்வைட்-ராக்ஸி சேர்மம், II, $C_{10}H_{20}O_3$-ஐக் கொடுக்கிறது. இது குரோமிக் அமிலத்துடன் (CrO_3 சேர்க்கப்பட்டுள்ள அசெட்டிக் அமிலம்) செய்யப்படும் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் $C_{10}H_{16}O_3$ என்ற மூலக்கூறு வாய்பாடுடைய ஒரு சேர்மத்தைக் (IV) கொடுக்கிறது. இந்த சேர்மத்தில் ஒரு கீட்டோனிக் வினைச்செயல் தொகுதி இருப்பதும் அது நடுநிலையாக இருப்பதும் காட்டப்பட்டன. உதாரணமாக அது சோடியம் கார்பனேட்டுக் கரைசலுடன் எவ்வித வினையும் புரியாததைக் குறிப்பிடலாம். என்றாலும் அதிக அளவு சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் ஆவிமீள்-கொதிப்பு (Reflux) செய்து, பின்னர் எஞ்சிய காரத்தைத் தரம் பார்க்கும்பொழுது, சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு வினையில் ஈடுபட்டிருப்பது தெரியவருகிறது. வினைபுரிந்திருக்கும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு ஒரு கார்பாக்ஸிலிக் வினைச்செயல் தொகுதிக்குச் சமானமாக இருப்பதால் இந்த சேர்மத்தில் ஒரு —CoOH தொகுதி இருப்பது அறியப்படுகிறது. எனவே ஒரு மாறா கார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்தின் லேக்டோனாக சேர்மம் IV இருக்கலாமெனத் தோன்றுகிறது. அந்த ஹைட்ராக்ஸி அமிலத்தைத் தனிப்படுத்த முடிவதில்லை. அதன் லேக்டோன் மட்டும்தான் பிரிபடுகிறது. என்பதை அது ஒரு γ- (Gamma) ஹைட்ராக்ஸி அமிலத்திலிருந்து இயல்பாக லேக்டோன் மாற்றமுற்று உண்டாவதாக எளிதில் விளக்கலாம். அதாவது IV, ஒரு γ-லேக்டோன்; எனவே III, ஒரு ஹைட்ராக்ஸி அமிலமாகும். δ- ஹைட்ராக்ஸி அமிலங்களும் இயல்பாக லேக்டோன் மாற்றமுறுவது சாத்தியமாதலால் இதுவரை கிடைத்துள்ள சான்றுகளை வைத்து IV என்பது γ- லேக்டோனா அல்லது δ-லேக்டோனா என்பதை இந்நிலையில் உறுதி செய்ய இயலாது. II- இலிருந்து கிளைக்கால் (Glycol) இணைப்பு வெட்டுப்பட்டு IV- உண்டாவதாலும், இந்தவினையில் கார்பன் அணுக்களின்

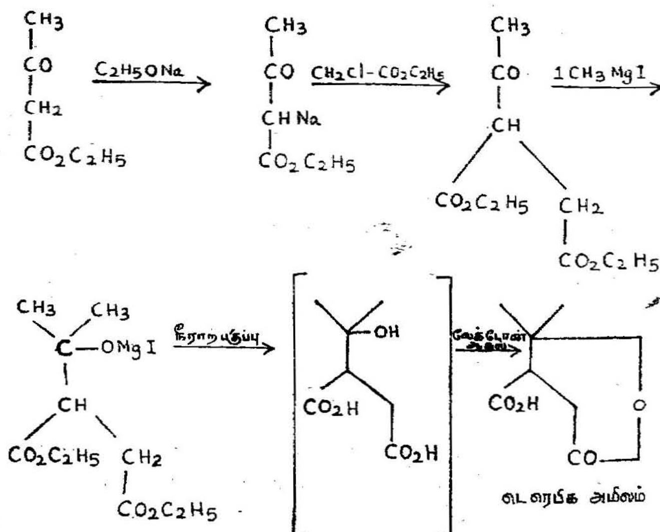
எண்ணிக்கையில் இழப்பு எதுவும் நிகழாததாலும் I-இல் உள்ள வளையத்தில்தான் இரட்டைப்பிணைப்பு இருக்கவேண்டும்.



படம் 35.

காரம் கலந்துள்ள பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுடன் வெப்பப்படுத்தும் பொழுது அசெட்டிக் அமிலத்தையும், $C_8H_{12}O_4$, (V), மூலக்கூறு வாய்பாடுடைய ஒரு சேர்மத்தையும் IV கொடுக்கிறது. அசெட்டிக் அமிலம் உண்டாவது, IV, ஒரு மெத்தில் கீட்டோன், அதாவது ஒரு CH_3Co—, தொகுதியை உடையது என்ற கருத்தைத் தோற்றுவிக்கிறது. எனவே ஒரு மெத்தில் கீட்டோனுகவும் லேக்டோனுகவும் IV இருக்கிறது. அது ஹோமோ டெர்ப்பெனில் மெத்தில் கீட்டோன் (Homoterpenyl methyl ketone) என்று அறியப்படுகிறது. இவ்வுண்மை இந்தக் கீட்டோனின் தொகுப்பு முறையினுல் உறுதி செய்யப்படுகிறது. டெர்ப்பெனிலிக் அமிலத்தின் (V) பௌதிக வேதி குணங்கள் அது ஒரு மானே ஹைட்ரர்க்ஸிடைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்தினுடைய லேக்டோனுகும் என்று காட்டுகின்றன. மேலும்

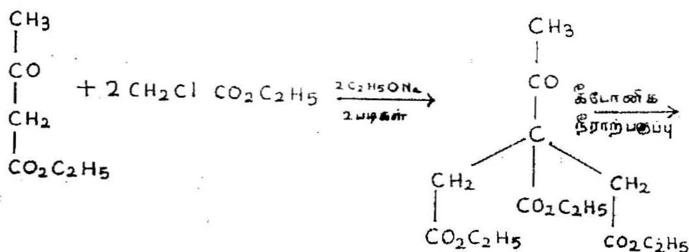
டெர்ப்பெனிலிக் அமிலம் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் டெரெபிக் அமிலம், $C_7H_{10}O_4$, VI-ஐக் கொடுக்கிறது. VI-ம் ஒரு மானோ ஹைட்ராக்ஸிடை கார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்தின் லேக்டோனாகும். α-டெர்ப்பைனியாலுக்கு உள்ளமைப்பு, I (*p*-மென்த் - 1 - ஈன்-8-ஆல்) இருப்பதாக வைத்துக் கொண்டால் மேற்சொன்ன வேதிவினைகளை சமன்பாட்டில் காட்டியபடி முறைப்படுத்திக் கூறலாம். வேக்னரால் முன் மொழியப்பட்ட உள்ளமைப்பு I ஐ ஒப்புக் கொண்டு வல்லாக் இந்த வேதிவினைகளை முறைப்படுத்தினர். டெர்ப்பெனிலிக் அமிலத்திற்கும் (V) டெரெபிக் அமிலத்திற்கும் (VI) கொடுக்கப்பட்ட உள்ளமைப்புகள் சைமன்சன் (Simonson) செய்த தொகுப்பு முறைகளினால் உறுதிப்படுத்தப்பட்டன. டெரெபிக் அமிலம் உ. நி. 175°C.

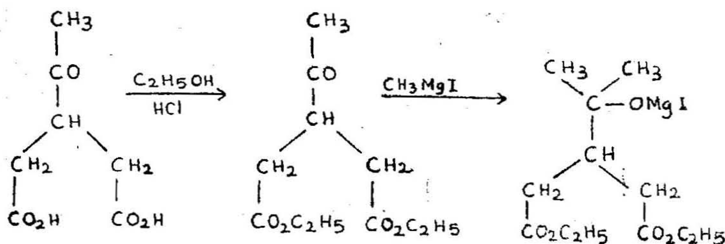


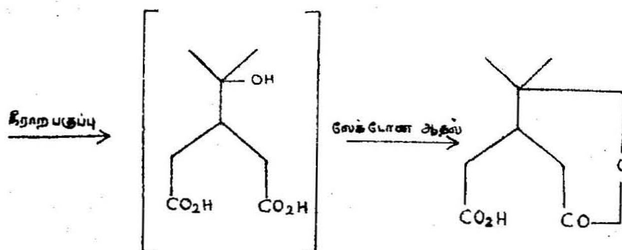
படம் 36.

டெர்ப்பெனிலிக் அமிலம், உ. நி. 90°C

இந்த β-அசெட்டோட்ரை கார்பல்லிலேட்டை (β - Acetotri carballylate), IVa, சோடியம் ஹைட்ரைடு இருக்கும்பொழுது அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்டரும் எத்தில் புரோமோ அசெட்டேட்டும் கொண்டு ஒரே படியில் சேன்பெர்க் (Sandberg) தயாரித்தார்.



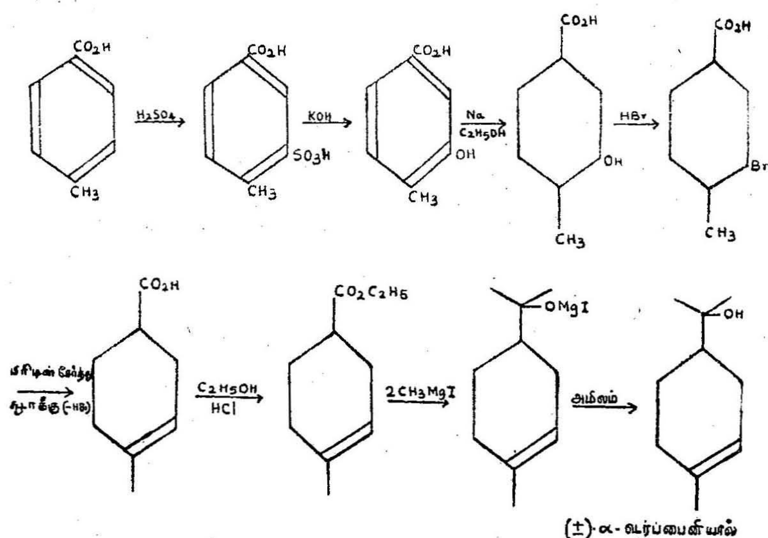




டெர்பெனிலிக் அமிலம்

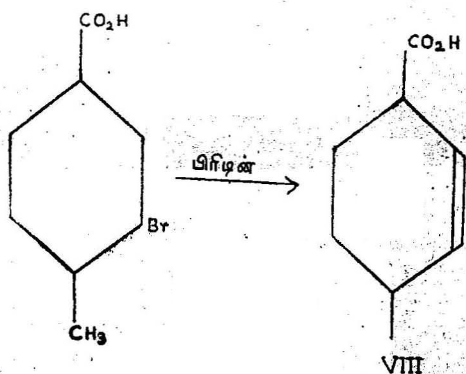
படம் 37.

இந்தத் தொகுப்பு முறைகள் α-டெர்ப்பைனியாலுக்குக் கொடுக்கப்பட்டுள்ள உள்ளமைப்பை மேலும் உறுதிப்படுத்து கின்றன. ஆனாலும் α-டெர்ப்பைனியாலையே தொகுப்பு முறையில் தயாரிப்பதில்தான் இறுதிச்சான்று அமைந்துள்ளது. இதை பெர்க்கின், மெல்ட்ரம், ஃபிஷர் (Perkin, Meldrum and Fischer) மூவரும் 1908-ஆம் ஆண்டு நிறைவேற்றினர். கீழே கொடுக்கப் படும் அவர்களுடைய தொகுப்புமுறை *p*-டொலிலிக் அமிலத்தில் ஆரம்பமாகிறது. சேர்மம் VII ன் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள வடிவங்கள் ஸ்ட்ரிக்னினின் உதவியால் தனித்தனியே பிரிக்கப் பட்டன. ஒவ்வொரு ஆடி எதிர் உருவ ஐசோமரையும் மேற்கூறிய முறையில் செயல்படுத்தும்பொழுது இறுதியில் (+) டெர்ப்பைனி



படம் 38.

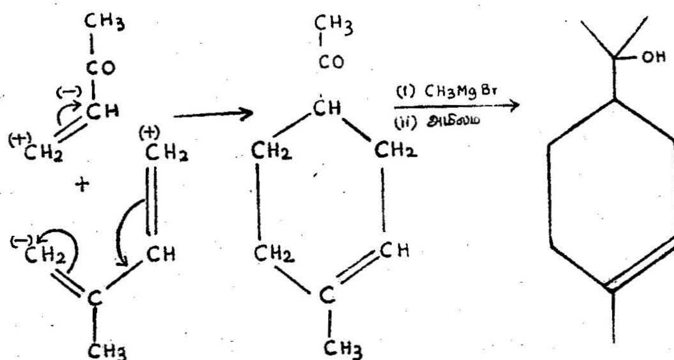
யாலும் (—) டெர்ப்பைனியாலும் தனித்தனியாகக் கிடைத்தன. மேற்சொன்ன தொகுப்பு முறையில் 3-புரோமோ-4-மெத்தில் சைக்ளோஹெக்ஸேன்-1-கார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்திலிருந்து ஒரு ஹைட்ரஜன் புரோமைடு மூலக்கூறு நீக்கமுற்று VII உண்டாவது இந்த வேதிவினையின் ஐயப்பாடான படியாகும். VII என்ற சேர்மத்திற்குப் பதிலாக சேர்மம் VIII உண்டாகலாம். இரட்டைப்



படம் 39.

பிணைப்பின் இருப்பிடத்தை நிர்ணயிக்கப் பயன்படும் பகுப்பாய்வுச் சான்று சேர்மம் VIII உண்டாகாமல் VII தான் உண்டாகிறது என்பதைக் காட்டுகிறது. ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் α-டெர்ப்பைனியாலிலிருந்து கிடைக்கும் விளைபொருள்களை VIII கொடுக்க முடியாது.

ஆல்டரும் (Alder) வோக்ட்டும் (Vogt) மிக எளிய முறையில் α-டெர்ப்பைனியாலைத் தயாரித்தனர். இதில் டீல்ஸ்-ஆல்டர் வினை (Diels-Alder reaction) பயன்படுத்தப்பட்டது. ஐசோப்ரீனும், மெத்தில்வைனில் கீட்டோனும் ஆரம்பப் பொருள்களாகும்.



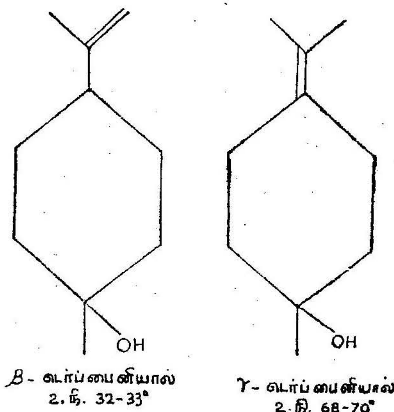
படம் 40.

α-டெர்ப்பைனியால் தவிர மற்றும் இரண்டு டெர்ப்பைனியால்களும் இயற்கையில் உள்ளன. அவை β-டெர்ப்பைனியாலும் γ-டெர்ப்பைனியாலும் ஆகும்.

கார்வோன் $C_{10}H_{140}$ (Carvone) கொ. நி. 230°C/755 மி.மீ.

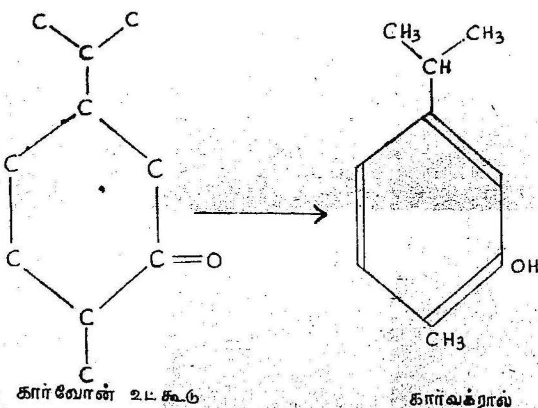
இயற்கையில் கிடைக்கும் பல வகைப்பட்ட எசன்ஸ் எண்ணெய்களில் கார்வோன் இருக்கிறது. உதாரணமாக புதினாக் கீரைவகைச் செடிகள், குடைப்பூங்கொத்துள்ள செடிவகைகள் (Spearmint caraway oils) ஆகியவற்றிலிருந்து கிடைக்கும் எண்ணெய்களைச் சொல்லலாம். கார்வோன் ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய வடிவங்களாகவும், சுழிமாய்க் கலவையாகவும் இருக்கிறது.

வேதிவினைகளில் கார்வோன் ஒரு கீட்டோனாக செயல்படுகிறது. அது நான்கு புரோமின் அணுக்களுடன் சேர்வதால்



படம் 41.

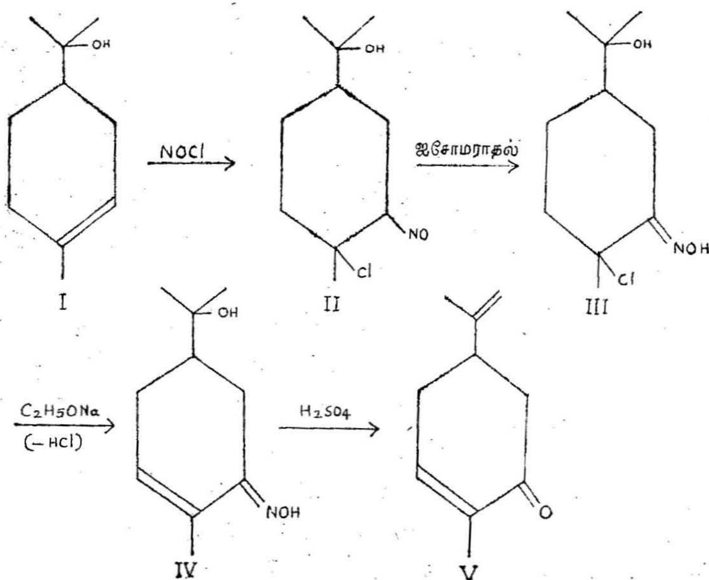
அதில் இரண்டு இரட்டைப்பிணைப்புகள் உள்ளன. எனவே, $C_{10}H_{20}$ என்பது கார்வோனின் முதனிலை ஹைட்ரோகார்பனாகும். இது, ஒரு வளைய ஹைட்ரோகார்பனின் பொதுவாய்பாடான C_nH_{2n}-ஐ ஒத்திருப்பதால் கார்வோன் ஓர் ஒருவளைய சேர்மமாகும். கார்வோனை ஃபாஸ்பாரிக் அமிலத்துடன் வெப்பப்படுத்தினால் கார்வக்ரால் (Carvacrol) உண்டாகிறது. கார்வோனுக்கு *p*-சைமீன் உட்கூடு இருக்கலாமென்பதும், மூலக்கூறிலுள்ள



படம் 42.

கீட்டோ வினைச்செயல் தொகுதி வளையத்தில் இருப்பதும், அது மெத்தில் தொகுதிக்கு ஆர்த்தோ (O-) இருப்பிடத்தில் இருப்பதுமான இக்கருத்துக்களை இந்த வேதிவினை தோற்று விக்கிறது.

α-டெர்ப்பைனியாவிலிருந்து கீழ்க்காணும் முறையில் கார்வோனைத் தயாரிக்கலாம் என்ற உண்மையை அடிப்படையாகக் கொண்டு கார்வோனின் உள்ளமைப்பு நிச்சயிக்கப்படுகிறது.



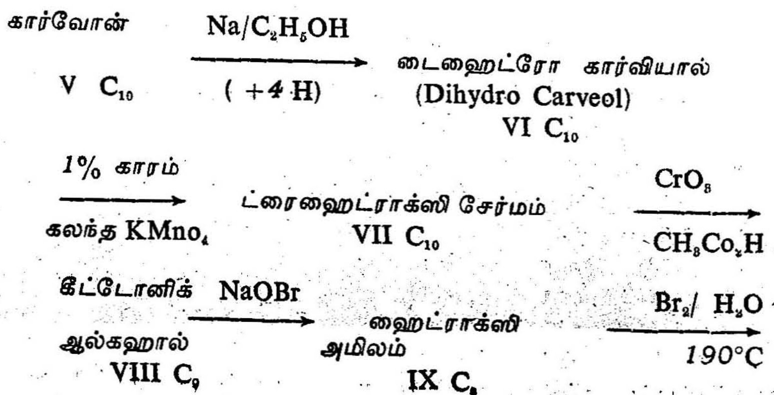
படம் 43.

α-டெர்ப்பைனியாலுடன் (I) நைட்ரோசில் குளோரைடு சேர்க்கப் படும்பொழுது α-டெர்ப்பைனியால் நைட்ரோசோ குளோரைடு (II) என்ற கூட்டுச்சேர்மம் கிடைக்கிறது. சேர்க்கை மார்க்கோனி-கோவின் விதிப்படி நிகழ்கிறது. (நைட்ரோசில் குளோரைடில் குளோரின் அணு எதிர்மின் தொகுதியாகும்.) இந்த நைட்ரோசோ குளோரைடு இயல்பாக அமைப்பு மாற்றமுற்று ஆக்ஸிமினோ சேர்மம் (Oximino Compound), III-ஐக் கொடுக்கிறது. (இந்த வினையின் கவனத்திற்குரிய பகுதி என்னவெனில், இரட்டைப் பிணைப்பில் நைட்ரோசில் குளோரைடு சேர்க்கையின் நெறிப் படுத்தப்பட்ட தன்மையை இந்த அமைப்புமாற்றம் நிரூபிக்கிறது.

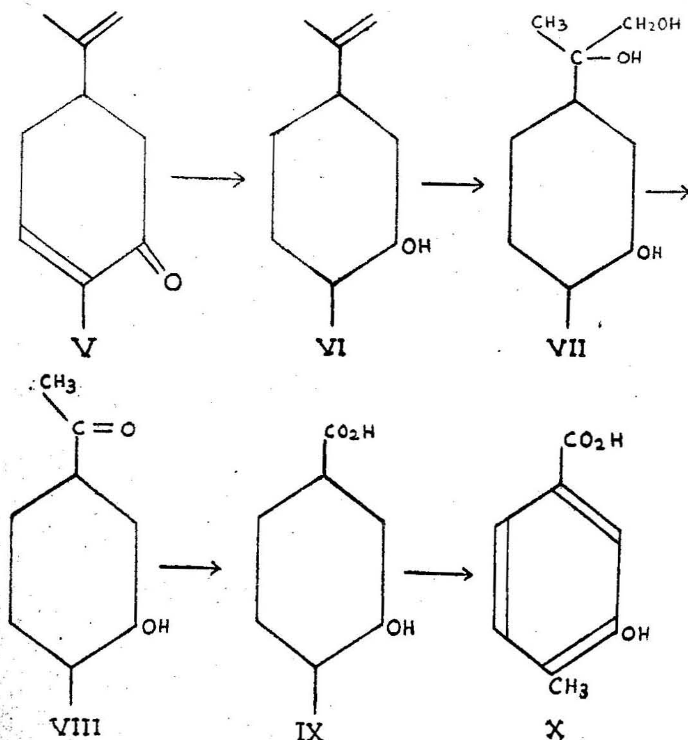
மாறுபட்ட முறையில் சேர்க்கை நடந்திருப்பின் ஆக்ஸைம் கிடைத்திருக்காது. ஏனெனில் α-டெர்ப்பைனியாலின் 1-வது இருப்பிடத்தில் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுகூட இல்லை.) IIIஇலிருந்து சோடியம் எத்தாக்ஸைடின் உதவியால் ஒரு ஹைட்ரஜன் மூலக்கூற்றை நீக்கினால் IV கிடைக்கிறது. நீர்த்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வெப்பப்படுத்தும்பொழுது ஒரு நீர் மூலக்கூறு நீக்கத்துடன் இந்த ஆக்ஸைம் உடனுக்குடன் நீராலும் பகுக்கப்பட்டு கார்வோனாக (V) உண்டாகிறது. எனவே இந்த வேதிவினைகள் கார்வோன் என்பது *p*-மென்த்-6 : 8 டையீன்-2 ஒன் என்பதைச் சுட்டியுணர்த்துகின்றன. உண்மையில் α - டெர்ப்பைனியாலின் கார்பன் உட்கூடே கார்வோனுக்கும் இருப்பதை இவ்வினைகள் காட்டுகின்றன. மேலும் கீட்டோ வினைச்செயல் தொகுதியின் இருப்பிடத்தையும் இவ்வினைகள் உறுதிப்படுத்துகின்றன. என்றாலும் இரண்டு இரட்டைப்பிணைப்புகளின் இருப்பிடங்களை இவ்வினைகள் தீர்மானமாகக் காட்டுவதில்லை. ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பு இருப்பிடம் 6 - இல் இருப்பதற்குப் பதிலாக 1 (7)-இலும், மற்றொரு இரட்டைப்பிணைப்பு இருப்பிடம் 8-இல் இருப்பதற்குப் பதிலாக 4 (8)-இலும் இருப்பது சாத்தியமாகும். எனவே கார்வோனின் தொகுப்புமுறைகளைத் தெளிவற்ற முறையில் விளக்கும் தொகுப்பாக மேற்சொன்ன வேதிவினைகள் உள்ளன. இவ்விரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகளின் மிகச் சரியான இருப்பிடங்கள் பகுப்பாய்வு முறையில் கீழ்க்கண்டவாறு தீர்மானிக்கப்பட்டன.

இருப்பிடம் 8 - இல் உள்ள இரட்டைப்பிணைப்பு

கீழ்க்காணும் வேதிவினைகள் டீமன், (Tiemann), செம்லர் (Semmler) ஆகியோரால் நிகழ்த்தப்பட்டன.



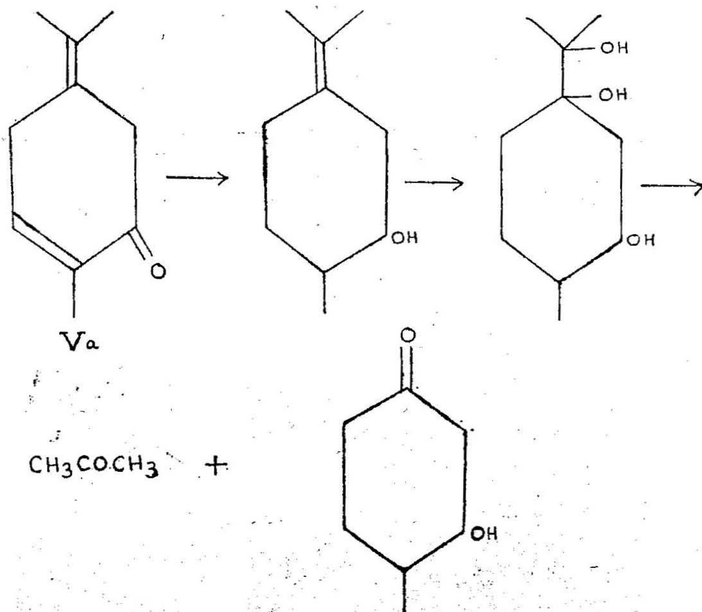
சோடியமும் எத்தனாலும் கொண்டு கார்வோனைக் (V) குறைத்தால் டை ஹைட்ரோ கார்வியால் $C_{10}H_{18}O$ (VI) உண்டாகிறது. ஓர் இரட்டைப்பிணைப்புள்ள இந்த சேர்மம் ஓர் ஈரிணைய ஆல்கஹாலாகும். அதாவது கீட்டோ தொகுதியும் இரண்டு இரட்டைப்பிணைப்புகளில் ஒன்றும் குறைக்கப்பட்டுள்ளன. 1% காரம் கலந்த பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டைக் கொண்டு இரட்டைப்பிணைப்பை ஹைட்ராக்ஸிலேற்றம் அடையச் செய்தால் ட்ரைஹைட்ராக்ஸி சேர்மம் $C_{10}H_{20}O_3$ (VII) உண்டாகிறது. குரோமிக் அமிலத்தின் உதவியால் நிகழ்த்தப்படும் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் கிளைக்கால் பிணைப்பு வெட்டுப்பட்டு $C_9H_{16}O_2$ மூலக்கூறு வாய்பாடுடைய சேர்மம் (VIII) உண்டாகிறது. இது ஒரு கீட்டோ தொகுதியையும், ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியையும் (ஆல்கஹாலின் குணம் கொண்டது) கொண்டுள்ளது என்பது சோதனைகளின் மூலம் காட்டப்பட்டது. VIII - உடன் சோடியம்



படம் 44.

ஹைப்போ புரோமைட்டின் வினை ஒரு கார்பன் அணுவின் இழப்புடன் நிகழ்ந்து சேர்மம் IX, $C_8H_{14}O_3$, உண்டாகிறது. இது ஒரு ஹைட்ராக்ஸி மானோ கார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் என்பதும் சோதனைகளின் மூலம் அறியப்படுகிறது. மேலும் இந்த ஹைட்ராக்ஸி அமிலம் உண்டாவதில் ஒரு கார்பன் அணு இழக்கப்படுவதால் இதன் முன்னோடியான VIII. ஒரு மெத்தில் கீட்டோனாகத்தான் இருக்கவேண்டும். கடைசியாக புரோமின் நீருடன் IX ஐச் சேர்த்து அழுத்தத்தில் 190°C க்குச் சூடாக்கிச் செய்யப்படும் ஹைட்ரஜன் நீக்கத்தில் m-ஹைட்ராக்ஸி *p*-டொலுவிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இதன் உள்ளமைப்பு தெரிந்த ஒன்றாகும்.

டிமன்னும் செம்லரும் ஓர் இரட்டைப்பிணைப்பு 8-வது இருப்பிடத்தில் இருக்கிறது என்ற அனுமானத்தில் இந்த வினைகளை விளக்கினர். இரட்டைப்பிணைப்பு 4(8) இருப்பிடத்தில் (V a) இருந்திருக்குமானால் சேர்மம் VIII-ம் தொடர்ந்து



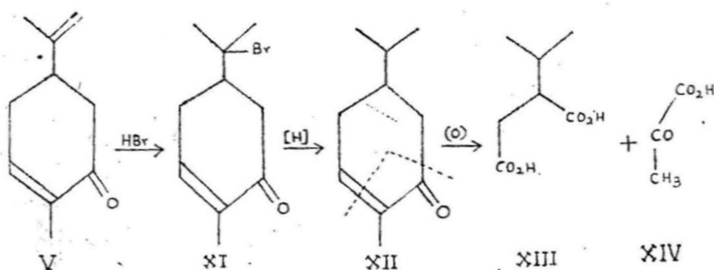
படம் 45.

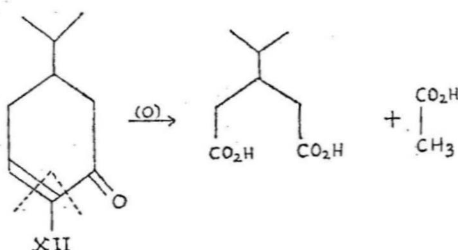
X-ம் கிடைத்திருக்கமுடியாது. ஏனெனில் அவ்வாறு இருந்தால் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் கார்வோன் மூன்று கார்பன் அணுக்களை இழந்திருக்கும். உள்ளமைப்பு V-இல் சமச்சீர்மையற்ற கார்பன்

அணு ஒன்று இருப்பதால் சேர்மம் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடையதாக இருப்பதையும், Va சமச்சீர்மை உடையதாக இருப்பதால் அது ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்றதாக இருப்பதையும் கவனித்தல் வேண்டும். ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள அமைப்புகளில் கார்வோன் இருப்பதால் உள்ளமைப்பு Va ஏற்கத்தகாததெனை ஒதுக்கப்படுகிறது.

இருப்பிடம் 6-இல் உள்ள இரட்டைப்பிணைப்பு

ஒரு மூலக்கூறு ஹைட்ரஜன் புரோமைடுடன் கார்வோன் சேர, கார்வோன் ஹைட்ரோ புரோமைடு $C_{10}H_{15}OBr$ XI உண்டாகிறது. இது துத்தநாகப் பொடியும் மெத்தனாலும் உள்ள கலவையுடன் சேர்க்கப்படும்பொழுது இதிலுள்ள புரோமின் அணு ஹைட்ரஜன் அணுவினால் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டு கார்வோட்டனசெட்டோன் (Carvotanacetone), $C_{10}H_{16}O$, (XII) ஆக மாற்றமுறுகிறது. எனவே இந்த வேதிவினைகளின் இறுதியில் கார்வோனில் உள்ள இரண்டு இரட்டைப்பிணைப்புகளில் ஒன்று நிறைவுறுகிறது. பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டைக் கொண்டு செய்யப்படும் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் கார்வோட்டனசெட்டோன் ஐசோப்புரோப்பைல் சக்சினிக் அமிலத்தையும் XIII, பைருவிக் அமிலத்தையும் XIV கொடுக்கிறது. வளையத்தின் 6-ஆவது இருப்பிடத்தில் இரட்டைப்பிணைப்பு இருந்தாலொழிய இந்த



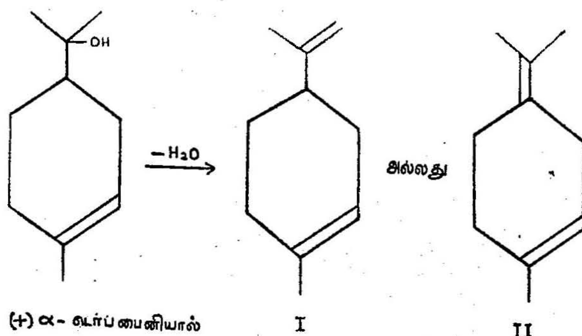


படம் 46.

விளைபொருள்கள் கிடைப்பது சாத்தியமில்லை. 1(7) இருப்பிடத்தில் இரட்டைப்பிணைப்பு இருந்திருந்தால் பைருவிக் அமிலத்திற்கு பதிலாக ஃபார்மிக் அமிலம்தான் உண்டாகியிருக்கும், 6-ஆவது இருப்பிடத்தில் இரட்டைப்பிணைப்பு இருப்பதை சைமன்சனின் பணி உறுதிப்படுத்துகிறது. அவர் கார்வோட்டன செட்டோனை பெர்மாங்கனேட் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்து β-ஐசோப்ரோப்பில் குளுடாரிக் அமிலத்தையும் அசெட்டிக் அமிலத்தையும் தயாரித்தார்.

லிமோனீன் (Limonene), $C_{10}H_{16}$ **கொ. நி. 175·5°-176·5°C**

இது ஓர் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள சேர்மம். (+) அமைப்பு எலுமிச்சை, ஆரஞ்சு எண்ணெய்களிலும், (—) அமைப்பு பெப்பர்மின்ட் எண்ணெயிலும் (±) அமைப்பு டர்பன்டின் எண்ணெயிலும் உள்ளன. ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய அமைப்புகளைச் சுமார் 200°C க்குச் சூடாக்கியும் சுழிமாய்க் கலவையைத் தயாரிக்கலாம். இந்த சுழிமாய்க்கலவை டைபென்டீன் என்றும் அழைக்கப்படுகிறது. இந்தப்பெயர் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய அமைப்புக்கும் (லிமோனீன்) அத்தன்மையற்ற அமைப்புக்கும் உள்ள தொடர்பு தெரிவதற்கு முன்னரே கொடுக்கப்பட்டது.



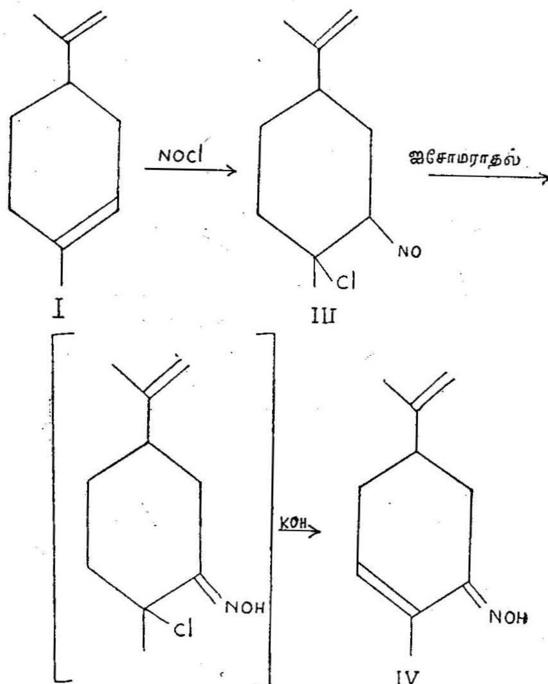
படம் 47.

நான்கு புரோமின் அணுக்களுடன் லிமோனீன் சேருவதால் அதில் இரண்டு இரட்டைப்பிணைப்புகள் உள்ளன. (+) α-டெர்ப்பைனியாலை பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட் கொண்டு நீர்நீக்கம் அடையச்செய்து (+) லிமோனீனைத் தயாரிக்கலாம். லிமோனீன் அல்லது டைபென்டீனை நீர்த்த

சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்துக் குலுக்கி α–டெர்ப்பைனியாலாக மாற்றமுறச் செய்யலாம். எனவே லிமோனீன் கார்பன் உட்கூடும் (Skelton) ஓர் இரட்டைப்பிணைப்பின் இருப்பிடமும் அறியப்படுகின்றன. எனினும் இந்தத் தயாரிப்பிலிருந்து மற்றொரு இரட்டைப்பிணைப்பின் இருப்பிடத்தை நிச்சயிக்க முடியாது. உள்ளமைப்பு I அல்லது II இருப்பதும் சாத்தியம்.

இருப்பிடம் 8-ல் இரட்டைப்பிணைப்பு இருப்பதற்கான சான்று

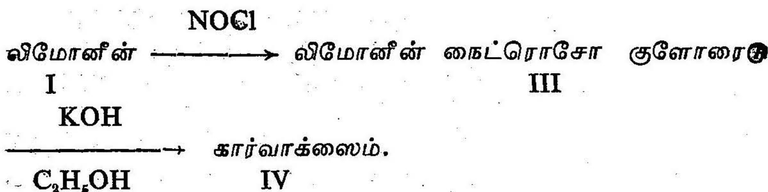
உள்ளமைப்பு I இல் சமச்சீர்மையற்ற கார்பன் அணு ஒன்று உள்ளது. எனவே அது ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ளது. ஆனால் II ஒரு சமச்சீர்மையுள்ள சேர்மமாதலால் அதற்கு ஒளிசுழற்றும் தன்மை இருக்கமுடியாது. லிமோனீன் ஒளிசுழற்றும் தன்மையைக் காட்டுவதால் உள்ளமைப்பு I தான் லிமோனீனைக் குறிப்பதாக இருக்கமுடியும்.



IV கார்வாக்ஸைம் (Carvoxime)

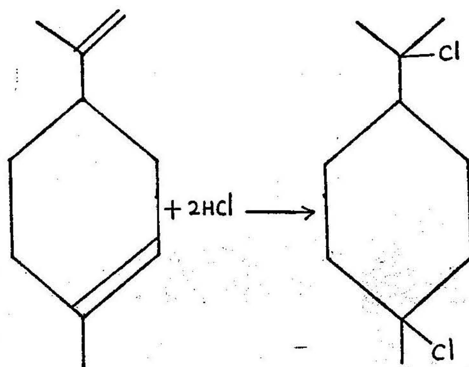
படம் 48.

இருப்பிடம் 8-ல் தான் இரட்டைப்பிணைப்பு இருக்கின்ற தென்பதைக் கீழ்க்காணும் வினைகளின் மூலம் விளக்கலாம்.



கார்வாக்ஸைமின் உள்ளமைப்பு தெரிந்த ஒன்றானதால் I-ன் 8-ஆவது இருப்பிடத்தில்தான் ஓர் இரட்டைப்பிணைப்பு இருக்க வேண்டுமென்பது விளங்குகிறது. ஆகவே மேற்சொன்ன வினைகளை கீழ்வருமாறு எழுதலாம்.

(+) அல்லது (—) லிமோனீன் சிறிதளவு நீராவி இருக்கும் பொழுது இரண்டு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறுகளுடன் சேர்ந்து கொடுக்கும் லிமோனீன் டைஹைட்ரோ குளோரைடும் டைபென்டீன் ஹைட்ரோ டை குளோரைடும் முற்றிலும் ஒத்திருக் கின்றன. இதிலிருந்து லிமோனீனுக்கும் டைபென்டீனுக்கும் உள்ள தொடர்பை வெளிப்படுத்தலாம். லிமோனீன்

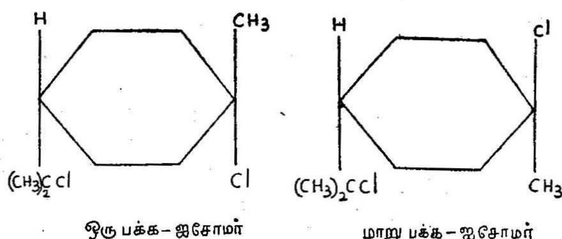


(+) - அல்லது (—) லிமோனீன்

படம் 49.

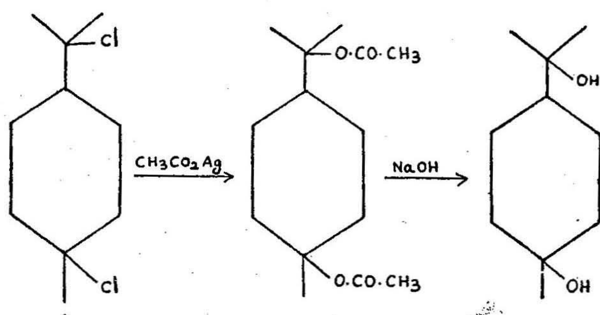
டைஹைட்ரோகுளோரைடில் சமச்சீர்மையற்ற கார்பன் அணு இல்லாததால் அது ஒளிசுழற்றும் தன்மையை இழந்திருக்கிறது என்றாலும் அது வடிவியல் ஐசோமரிசப் பண்பினை எடுத்துக்

காட்டமுடியும். ஒருபக்க ஐசோமர் லிமோனீலிருந்தும் மாறுபக்க ஐசோமர் சினியோலிலிருந்தும் (Cineole) கிடைக்கின்றன. சோடியம் அசெட்டேட் உள்ள அசெட்டிக் அமிலத்துடன் சூடாக்கி



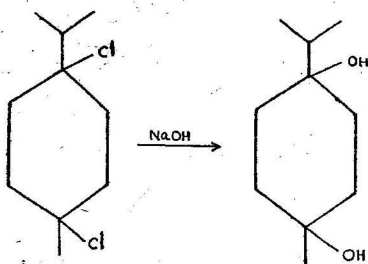
படம் 50.

அல்லது அனிலீனுடன் கொதிக்க வைத்து டைபென்டீனைத் திரும்பப்பெறலாம். மாறாக சில்வர் அசெட்டேட் உள்ள அசெட்டிக் அமிலத்துடன் லிமோனீன் டைஹைட்ரோ குளோரைடைச் சூடாக்கிக் கிடைக்கும் எஸ்டரை சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கொண்டு நீராற்பகுக்கும்பொழுது *1 : 8* டெர்ப்பின் (*1 : 8* Terpin) உண்டாகிறது; டைஹைட்ரோகுளோரை டுடன் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு நேரடியாக வினைபுரிந்தால் டைபென்டின் திரும்பக்கிடைக்கிறது. டைபென்டீன் டைஹைட்ரோ குளோரைடின் ஒருபக்க மாறுபக்க ஐசோமர்களை



படம் 51.

ஒத்த இரண்டு வடிவியல் ஐசோமர்களின் அமைப்புகளில் **1 : 8** டெர்ப்பின் இருக்கிறது. பெரும்பாலாக உ. நி. 105°C உள்ள ஒருபக்க *1 : 8* டெர்ப்பின் கிடைக்கிறது. இது ஒரு நீர் மூலக்



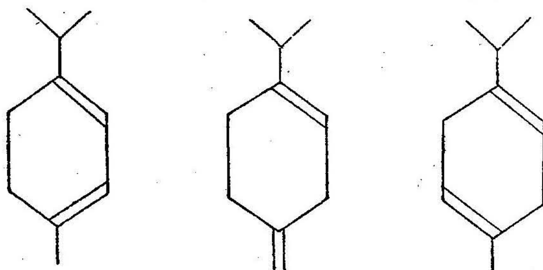
படம் 52.

கூறுடன் எளிதில் இணைந்து டெர்ப்பின் ஹைட்ரேட்டைக் கொடுக்கிறது. உ. நி. 158-159°C உள்ள மாறுபக்க ஐசோமரிலிருந்து ஹைட்ரேட் உண்டாவதில்லை.

இவை தவிர 1 : 4 டெர்ப்பின் ஒன்றும் உள்ளது; தொடக்கத்தில் இது டெர்ப்பைனீன் டைஹைட்ரோகுளோரைடுடன் நீர்த்த காரத்தை வினைபுரியச் செய்து தயாரிக்கப்பட்டது.

டெர்ப்பைனீன்கள், $C_{10}H_{16}$ (Terpinenes)

டெர்ப்பைனீன்கள் மூன்று ஐசோமர் அமைப்புகளில் உள்ளன. மூன்றும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் சேர்ந்து ஒரே டெர்ப்பைனீன் டைஹைட்ரோகுளோரைடைக் கொடுக்கின்றன. இவை மூன்றும் இயற்கையில் இருக்கின்றன.



α-டெர்ப்பைனீன் β-டெர்ப்பைனீன் γ-டெர்ப்பைனீன்
கொ. நி, 180°-182°C கொ. நி. 173-174°C கொ. நி. 69-73°C/20 மி. மீ.

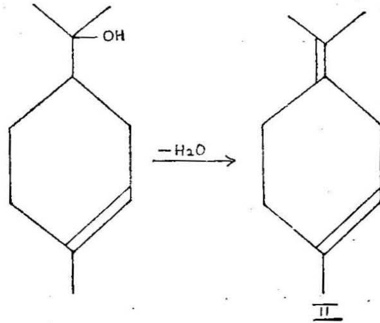
படம் 53.

டெர்ப்பினோலீன், $C_{10}H_{16}$ (Terpinolene)

கொ. நி. 67°-68°C/10 மி. மீ.

டெர்ப்பினோலீன் இயற்கையில் காணப்படுகிறது, இது ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்றது; α-டெர்ப்பைனியாலிலிருந்து ஆக்ஸாலிக் அமிலம் கொண்டு நீர்நீக்கம் செய்து இதைத் தயாரிக்க

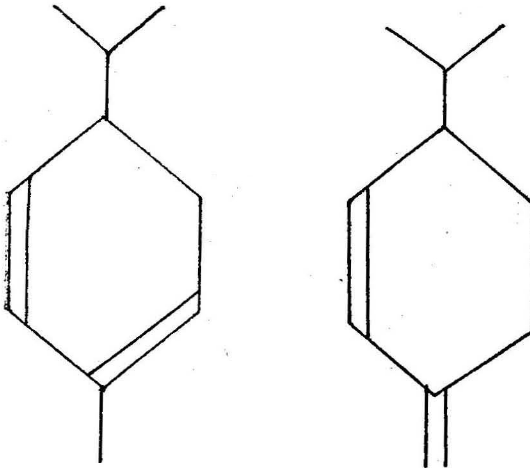
முடியுமாதலால் இதன் உள்ளமைப்பு தெரிந்த ஒன்றாகிறது (இது II, அதாவது லிமோனீனுக்குச் சொன்ன மாற்று வாய்பாடாகும்). டெர்ப்பினோலீன் இரண்டு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறுகளுடன் சேர்ந்து டைபென்டீன் டைஹைட்ரோ குளோரைடையும் கொடுக்கிறது.



படம் 54.

ஃபெல்லாண்ட்ரீன்கள் $C_{10}H_{16}$ (Phellandrenes)

இரண்டு ஃபெல்லாண்ட்ரீன்கள் உள்ளன. இவையிரண்டும் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடையவை. எல்லா ஆடி எதிர்வடிவங்களும் இயற்கையில் காணப்படுகின்றன.



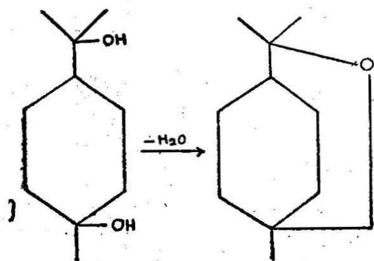
α-ஃபெல்லான்ட்ரீன் கொ. நி 58-59°C/16மி.மீ

β-ஃபெல்லான்ட்ரீன் கொ. நி. 171-172°C

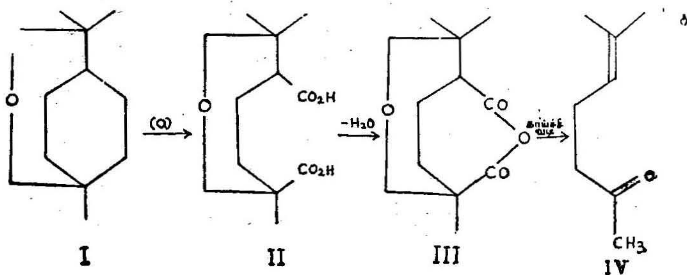
படம் 55.

1 : 8 சினியோல், $C_{10}H_{18}O$ (1 : 8 Cineole), கொ. நி. 174·4°C

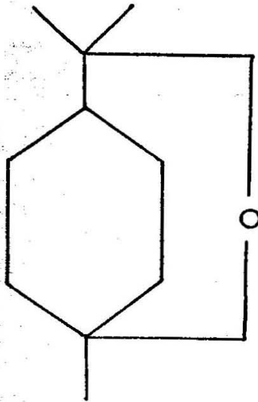
இது யூகலிப்டஸ் எண்ணெயில் உள்ளது. இது α-டெர்ப்பைனியாலுடன் ஐசோமராக உள்ளது. ஆனால் இதில் ஒரு ஹைட்ராக்ஸி வினைச்செயல் தொகுதியோ, ஓர் இரட்டைப் பிணைப்போ இல்லை. சினியோலில் உள்ள ஆக்ஸிஜன் செயலற்று இருக்கிறது. உதாரணமாக சோடியமோ அல்லது வழக்கமான குறைப்பான்களோ இதனுடன் வினை புரிவதில்லை. ஆக்ஸிஜனின் இந்தச் செயலற்ற தன்மை ஆக்ஸிஜன் அணு ஈத்தர் வகையில் இணைந்திருக்கலாமென்பதைக் காட்டுகிறது. நீர்நீக்கத்தில் ஒருபக்க 1 : 8 டெர்ப்பின் 1 : 8 சினியோலைக் கொடுக்கிறது என்ற உண்மை மேற்சொன்ன கருத்தை உறுதிப்படுத்துகிறது. அதே சமயத்தில் சினியோலுக்கு உள்ளமைப்பு I இருக்கிறது என்ற கருத்தையும் இந்த வினை தோற்றுவிக்கிறது. ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் கிடைக்கும் வினைபொருள்களைப் பற்றிய ஆய்வு சினியோலுக்கு இந்த உள்ளமைப்பு இருப்பதை மேலும் உறுதிப்படுத்துகிறது. சினியோலைப் பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்தால் சினியோலிக் அமிலம் (II) உண்டாகிறது. சினியோலிக் அமிலத்தை அசெட்டிக் அன்ஹைட்ரைடுடன் காய்ச்சி வடித்தால் சினியோலிக் அன்ஹைட்ரைடு (III) கிடைக்கிறது. சினியோலிக் அன்ஹைட்ரைடை வளிமண்டல அழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடித்தால் 6-மெத்தில் ஹெப்ட்-5-ஈன்-2- ஓன் IV என்ற தெரிந்த சேர்மம்



படம் 56.



படம் 57.



1:4 சினியோல்
கொ. நி. 172°

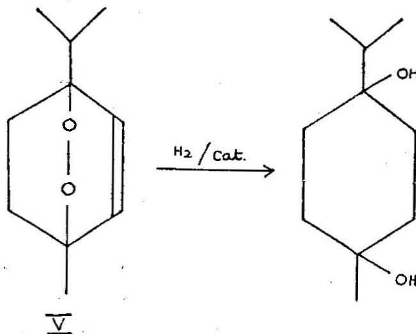
படம். 58.

கிடைக்கிறது. கீழ்க்கண்டவாறு வல்லாக் இந்த வேதிவினைகளை எளிய முறையில் விளக்கினர். சினியோலிக் அமிலத்தின் உள்ளமைப்பைப் பற்றி மேலும் செய்யப்பட்ட ஆய்வுகள் மேற் சொன்ன தொடர் வேதிவினைகளை உறுதிப்படுத்துகின்றன.

இது தவிர *1 : 4* சினியோல் ஒன்றும் உள்ளது. இது இயற்கையில் காணப்படுகிறது.

அஸ்காரிடோல், $C_{10}H_{16}O_2$ (Ascaridole) **கொ. நி. 96-97**°C/**8. மி.மீ.**

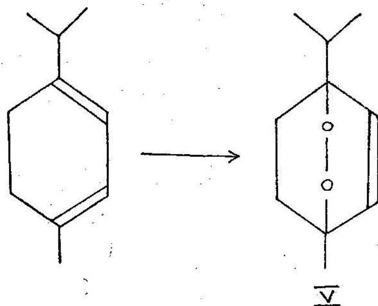
சினியோல்கள் ஆக்ஸைடுகளாகும். ஆனால் அஸ்காரிடோல் ஒரு பெராக்ஸைடாகும். இது டெர்பீன் வகையிலேயே தெரிந்த ஒரே ஒரு பெராக்ஸைடாகும். இது அக்காரக் கிழங்குச் செடி எண்ணெயில் (Chenopodium Oil) காணப்படுகிறது. 130-150°C-க்குச் சூடாக்கினல் அஸ்காரிடோல் வெடிச்சத்தத்துடன் சிதைவுறுகிறது. வினைவேகமாற்றி இருக்கும்பொழுது அஸ்காரிடோலைக் குறைத்தால் 1 : 4 டெர்ப்பின் கிடைக்கிறது. (வல்லாக் 1912) இதிலிருந்து அஸ்காரிடோல் V ஆக இருக்கலாமெனத் தெரி



1 : 4 டெர்ப்பின்

படம் 59.

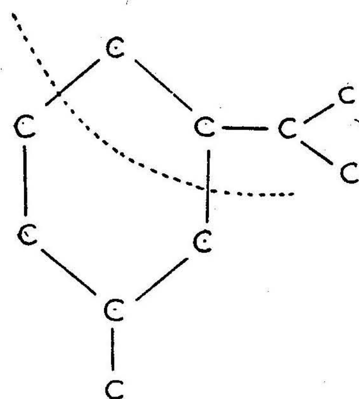
கிறது. மேலும் செய்யப்பட்ட பகுப்பாய்வுப்பணி அஸ்காரிடோலின் இந்த உள்ளமைப்பை உறுதிப்படுத்துகிறது குளோரோ:பில் இருத்தலின்போது நீர்த்த α-டெர்ப்பைனீன் கரைசலை ஒளிக்கதிர் வீச்சுக்கு உட்படுத்தி அஸ்காரிடோலை ஜிக்லர் (Ziegler) தயாரித்தார்.



படம் 60.

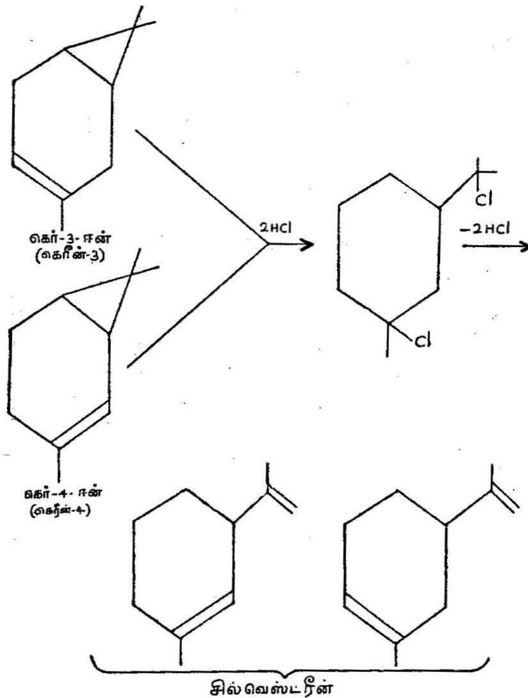
சில்வெஸ்ட்ரீன் $C_{10}H_{16}$ (Sylvestrene) கொ. நி. 175-178°C

(+), (—), (±) என்ற அமைப்புகளில் இந்த சேர்மம் இயற்கையில் காணப்படுகிறது. சுழிமாய் கலவை கார்வெஸ்ட்ரீன் என்றும் அழைக்கப்படுகிறது. (+) அமைப்பு ஸ்வீடன் நாட்டு ஊசியிலைப் பைன் எண்ணெயிலிருந்து முதன் முதலில் தயாரிக்கப் பட்டது. இதில் *m*-சைமீன் உட்கூடு இருப்பது காட்டப்பட்டது. ஆகவே *p*-சைமீன் உள்ளமைப் பற்றதும், இயற்கையில் உள்ள மூலப்பொருள்களிலிருந்து கிடைக்கக்கூடியதுமான ஒரேயொரு ஒருவளைய மானோடெர்பீன் சில்வெஸ்ட்ரீனாக இருக்கலாமெனத் தோன்றுகிறது. *m*-சைமீன் உள்ளமைப்பை இரண்டு ஐசோப்ரீன் அலகுகளாகப் பகுக்கலாமென்றாலும் இந்த இரண்டு அலகுகளும் தலையுடன் வால் என்ற முறையில் இணைக்கப்பட்டிருக்கவில்லை.



m-சைமீன் உட்கூடு
படம். 61.

m-சைமீன் கார்பன் உட்கூடு, தொடர்ந்து செய்யப்பட்ட ஆய்விலிருந்து சில்வெஸ்ட்ரீன் பைன் எண்ணெயில் இல்லை என்பது காட்டப்பட்டது. பனை எண்ணையை ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் வெப்பப்படுத்தினால் சில்வெஸ்ட்ரீன் டை ஹைட்ரோகுளோரைடு கிடைக்கிறது. இதே சேர்மத்தை கெர் 3-ஈனுடன் (Car - 3 - ene) ஹைட்ரஜன் குளோரைடை வினைபுரியச் செய்து சைமன்சன் தயாரித்தார். அதாவது ஸ்வீடன் நாட்டு ஊசியிலைப் பைன் எண்ணெயில் கெர் - 3 - ஈன் தான் இருந்ததென முடிவாகக் காட்டப்பட்டது. கெரீன் டைஹைட்ரோகுளோரைடை



படம் 62.

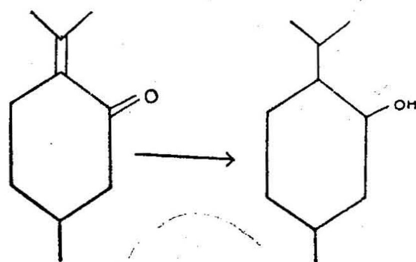
அனிலீனுடன் சூடாக்கி சில்வெஸ்ட்ரீன் தயாரிக்கப்படுகிறது; இந்த வளையத்திலிருந்து ஹைட்ரஜன் குளோரைடு நீக்கமுறும் பொழுது வளையத்திலுள்ள இரட்டைப்பிணைப்பு இரண்டு இருப்பிடங்களில் இருப்பது சாத்தியமாகிறது. கிளைச் சங்கிலித்தொடர் ஐசோப்ரோப்பிலிடீன் தொகுதியாக இல்லாமல் ஐசோப்ரோப்பினைல் தொகுதியாக இருப்பதையும், சில்வெஸ்ட்ரீன்

m-மென்த்தா - 1 : 8-டையீனும் *m*-மென்த்தா 6 : 8 டையீனும் சேர்ந்த கலவையாக இருப்பதையும் பகுப்பாய்வுப்பணி காட்டிற்று. இதற்கும் மேலாக கெர் - 4 - ஈனும் பைன் எண்ணெயிலிருப்பது காட்டப்பட்டது. இந்த இருவகைக் கெரீன்களும் சில்வெஸ்ட்ரீனாக எளிதில் மாற்றமுறுகின்றன. எனவே இவ்விரு கெரீன்களின் கலவையாக சில்வெஸ்ட்ரீனின் முன்னோடி இருக்கலாமென்றுதோன்றுகிறது.

சில்வெஸ்ட்ரீனின் ஆடி எதிர்வடிவங்கள் செயற்கைச்சேர்மப் பொருளாக்கத்தில் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. சில்வெஸ்ட்ரீன் டைஹைட்ரோகுளோரைடின் (+), (−) அமைப்புகளை சமமூலக்கூறு அளவில் சேர்த்துக் கிடைக்கும் கலவை கெர்வெஸ்ட்ரீன் டைஹைட்ரோகுளோரைடுடன் முற்றிலும் ஒத்திருக்கிறது என்பதைப் பெர்க்கின் காட்டினர்.

மென்த்தாலும் மென்த்தோனும் ✓

மென்த்தால் ($C_{10}H_{20}O$) ஓர் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய சேர்மம். அதன் (−) அமைப்பு மட்டும்தான் இயற்கையில் காணப்படுகிறது. உதாரணமாகப் பெப்பர்மின்ட் எண்ணையைச் சொல்லலாம். உருகுநிலை 84°C உள்ள மென்த்தால் ஒரு நிறைவுற்ற சேர்மம். ஆக்ஸிஜனின் வினைச்செயல் பண்பு ஆல்கஹாலாக இருப்பது அதன் வேதிவினைகளிருந்து தெரிகிறது. உதாரணமாக மென்த்தால் எஸ்டர்களைக் கொடுக்கிறது. மேலும் மென்த்தால் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் மென்த்தோன்



படம் 63.

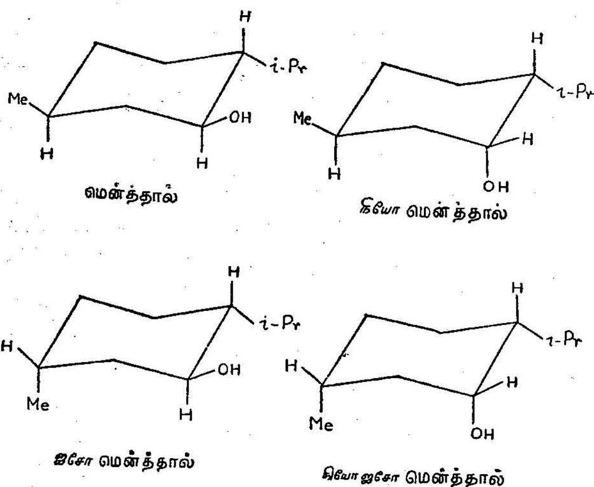
என்ற கீட்டோனாக மாற்றமுறுவதால் ஆல்கஹால் தொகுதி ஈரிணைய ஆல்கஹால் தொகுதியாக இருக்கின்றது என்பது விளங்குகிறது. ஹைட்ரஜன் அயோடைடுடன் குறைக்கப்படும் பொழுது *p*-மென்த்தேன் கிடைப்பதிலிருந்து மென்த்தாலில்

p-மென்த்தேனின் கார்பன் உட்கூடு இருக்கிறதென்பது தெரிகிறது. கடைசியாக (+) புலிகோன் குறைத்தலின்போது மென்த்தாலைக் கொடுப்பதிலிருந்தும், புலிகோனுக்கு உள்ளமைப்பு I இருப்பது ஏற்கனவே தெரிந்திருப்பதாலும் மென்த்தாலின் உள்ளமைப்பு II ஆக இருக்கலாமென்பது தெரிகிறது. மென்த்தாலுக்குக் கொடுக்கப்பட்ட இந்த *p*-மென்த்-3-ஆல் உள்ளமைப்பு அதன் தொகுப்பு முறையிலிருந்தும் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் மென்த்தால் கொடுக்கும் விளைபொருள்களிலிருந்தும் உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது. மென்த்தாலின் உள்ளமைப்பைக் கூர்ந்து ஆராய்ந்தால் அதில் வேறுபாடான மூன்று சமச்சீர்மையற்ற (Asymmetric) கார்பன் அணுக்கள் (1, 3, 4) இருப்பது தெரியவரும். எனவே எட்டு ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள ஐசோமர்கள் (நான்கு சுழிமாய் கலவைகள்) இருப்பது சாத்தியம். எல்லா எட்டு ஆடி எதிர்வடிவங்களும் (Enantiomorphs) தெரிந்தவையாய் உள்ளன. அவைகளின் உருவரைகள் (Configurations) வருமாறு. (படுக்கைக் கோடுகள் சைக்ளோ ஹெக்ஸேன் வளையத்தின் தளத்தைக் காட்டுகின்றன.)

இந்த உருவரைகள் (Configurations) ஆவர்ஸ் - ஸ்கிட்டா விதியின் (Auwers - Skita Rule) உதவிகொண்டும் வேதிய மற்றும் ஒளியியல் சார்ந்த குணங்களைக் கொண்டும் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. இந்த முடிவுகளை சமீபகாலத்தில் செய்யப்பட்ட அமைப்புவச ஆய்வு (Conformational analysis) உறுதி செய்கிறது. ஊடச்சுச் சார்ந்த (Axial) ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியை விட நடுவரைக் கோட்டைச் சார்ந்த (Equatorial) ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதியில் எஸ்டராகுதல் வினை விரைந்து நடைபெறுகிறது என்ற தத்துவத்தை இலியல் (Elial) பயன்படுத்தினர். இதனினும் மேலாக வினையில் ஈடுபடக்கூடிய ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி நடுவரைக் கோட்டைச் சார்ந்திருக்கும் வடிவவச மூலக்கூறின் வழியே வினை நிகழ்வதாக இலியல் எடுகோள் விடுத்தார். ஊடச்சுச் சார்ந்த வடிவவசத்தில் மற்ற பதிலிகளை வைக்கும் பொழுது தேவையாஞல் வேண்டப்படும் சக்தியின் அளவை வைத்து வினைவேக வித்தியாசத்தை அறியாலாமெனவும் இலியல் சுட்டிக்காட்டினர். இந்த அடிப்படையில் கீழ்க்கண்டவாறு மென்த்தால்களில் எஸ்டராக்குதல் வினை நடைபெறுகிறது.

மென்த்தால் > ஐசோ > நியோ ஐசோ > நியோ- இந்த வேகவினை ஒழுங்குமுறையை உண்மையில் ரீட் (Read) 1934 இலேயே கண்டறிந்தார். கீழ்க்கண்ட வடிவவசங்களை இலியல் வேதியியல் நுண்ணுய்வுகளிலிருந்து மென்த்தால்களுக்குக்

கொடுத்தார். இன்ஃப்ராரெட் நிறமாலை மற்றும் அமைப்புவச ஆய்வுகளில் இருந்தும் கோல் (Cole) இலியலின் பணிக்கு ஆதரவு காட்டியுள்ளார். மென்த்தாலில் எல்லாப் பதிலிகளும் நடுவரைக்



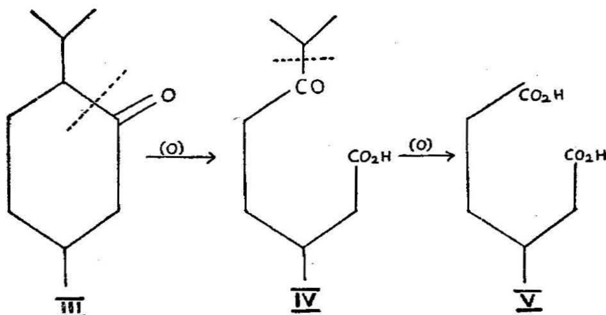
படம் 63-a.

கோட்டைச் சார்ந்தவை. மற்றவைகளில் ஒரு பதிலி ஊடச்சுச் சார்ந்தது. இரண்டு அல்க்கைல் பகுதிகளில் பெரியது (ஐசோப் ரோப்பில்) எப்போதும் நடுவரைக்கோட்டைச் சார்ந்துள்ளது என்பது கவனிக்கத்தக்கது.

மென்த்தோன், (Menthone) $C_{10}H_{18}O$, **கொ. நி. 204°C/ 750 மி.மீ.**

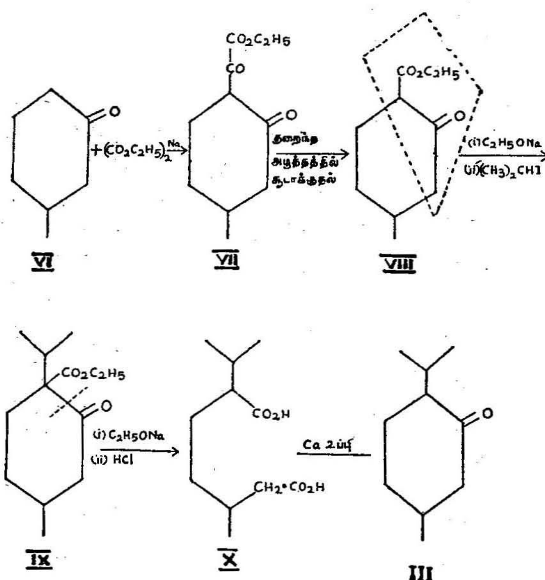
(—) மென்த்தோன் பெப்பர்மின்ட் எண்ணெயில் காணப் படுகிறது. (—) மென்த்தாலை குரோமிக் அமிலம் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்து மென்த்தோனை எளிதில் தயாரிக்கலாம். மென்த்தோன் கீட்டோனுக்குரிய குணங் களைக் கொண்ட ஒரு நிறைவுற்ற சேர்மம். ஹைட்ரோ அயடிக் அமிலமும் பாஸ்ஃபரஸும் கொண்டு மென்த்தோனைக் குறைத்தால் *p*-மென்த்தோன் கிடைக்கிறது. எனவே *p*-மென்த் தோன் கார்பன் உட்கூடு மென்த்தோனில் இருக்கிறது. மென்த் தோனைப் பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் கொண்டு ஆக்ஸிஜ னேற்றம் அடையச்செய்தால் $C_{10}H_{18}O_{3}$ மூலக்கூறு வாய்பாடுடைய ஒரு சேர்மம் கிடைக்கிறது இச்சேர்மத்தில் ஒரு கீட்டோ தொகுதியும் ஒரு கார்பாக்ஸில் தொகுதியும் இருப்பது காட்டப்

பட்டது. இது கீட்டோ மென்த்திலிக் அமிலம் (IV) என்றும் அறியப்பட்டது. பெர்மாங்கனேட் கொண்டு செய்யப்படும் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் கீட்டோமென்த்திலிக் அமிலமே வெகு எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து β-மெத்தில் அடிபிக் அமிலத்தையும் (V) மற்றும் சில அமிலங்களையும் கொடுப்பதை ஆர்த் (Arth), மனசி (Manasse) மற்றும் அவர் உதவியாளர்களும் காட்டினர். மென்த்தோனுக்கு உள்ளமைப்பு III இருப்பதாக வைத்துக்கொண்டு மேற்சொன்ன ஆக்ஸிஜனேற்ற வினைகளைக் கீழ்க்காணும் வாய்பாட்டு வினைகளின் மூலம் விளக்கலாம்.



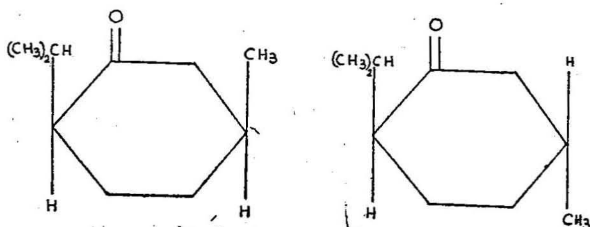
படம் 64.

மென்த்தோனுக்குக் கொடுக்கப்பட்ட இந்த உள்ளமைப்பு அதன் தொகுப்பு முறையின் மூலமாக உறுதி செய்யப்பட்டது. கோட்ஸும் ஸ்வார்ஸும் (Kotz and Schwarz) β′-மெத்தில் α-ஐசோப்ரோப்பில் பிமலிக் அமிலத்தின் கால்சியம் உப்பைக் காய்ச்சி வடித்து மென்த்தோனைத் தயாரித்ததை உதாரணத்திற்குச் சொல்லலாம். இந்த அமிலம் கீழ்க்கண்ட முறையில் தயாரிக்கப்பட்டது. 3-மெத்தில் சைக்ளோஹெக்ஸனோனை (VI) எத்தில் ஆக்ஸலேட்டுடன் சோடியம் இருக்கும்போது சுருக்குவினை செய்து கிடைத்த வினைபொருள் VII, பிறகு குறைந்த அழுத்தத்தில் சூடுபடுத்தப்பட்டது. இது 4-மெத்தில் சைக்ளோஹெக்ஸன்-2-ஓன் - 1 - கார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்தின் எஸ்டரைக் (VIII) கொடுத்தது. சோடியம் ஈதாக்ஸைடுடன் பின்னர் தொடர்ந்து ஐசோப்ரோப்பில் அயோடைடை VIII உடன் சேர்க்க IX கிடைத்தது. எத்தனுல் கலந்த சோடியம் ஈதாக்ஸைடுடன் IX ஐக் கொதிக்கவைத்துக் கிடைத்த. வினைபொருளுடன் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்க்க, β′-மெத்தில் α-ஐசோப்ரோப்பில் பிமலிக் அமிலம் X கிடைத்தது. (அசெட்டோ அசெட்டிக் அமிலப்பகுதி VIII ல் இருப்பதைக் கவனிக்கவும்)



படம் 65.

இரண்டு வேறுபாடான சமச்சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் (1, 4) உள்ளமைப்பு III இல் இருக்கின்றன. எனவே நான்கு ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள ஐசோமர்கள் இருப்பது சாத்தியம். எல்லாமே தெரிந்தவைகளாக உள்ளன. இவை மென்த்தோன்களையும் ஐசோ மென்த்தோன்களையும் சார்ந்துள்ளன. இவை வடிவியல் ஐசோமர்களாகும். ஒன்றொன்றும் ஒரு ஜோடி ஆடி எதிர்வடிவ அமைப்புகளாக இருக்கின்றன. இந்த உருவரைகள்



ஒருபக்க-ஐசோமர்
ஐசோமென்த்தோன்

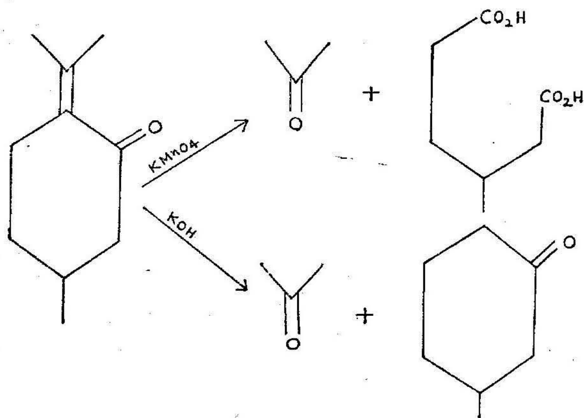
மாறுபக்க-ஐசோமர்
மென்த்தோன்

படம் 66.

பௌதிகச் சான்றுகளை வைத்து மென்த்தோன்களுக்கு அளிக்கப் பட்டுள்ளன. ஒருபக்க ஐசோமருக்கு அதிகமான அடர்த்தியும், ஒளிவிலகல் எண்ணும் உள்ளன.

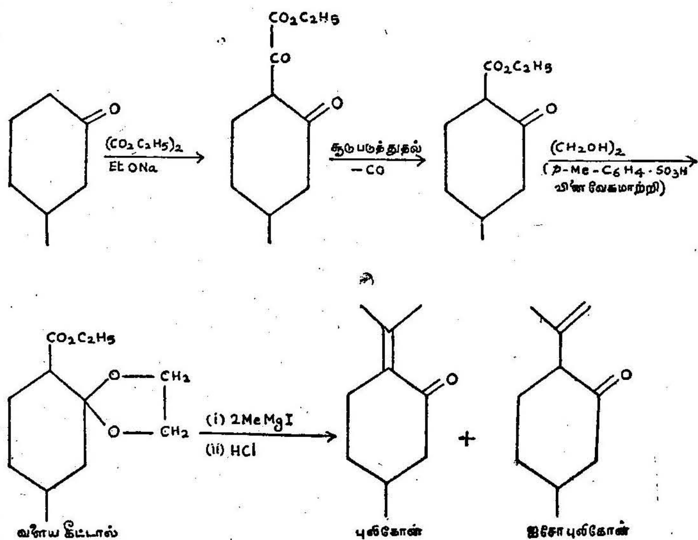
(+)-புலிகோன், $C_{10}H_{16}O$ கொ. நி. 221-222°C ((+)-Pulegone)

இது மூலிகையாகப் பயன்படும் புதினுச்செடி வகையில் உள்ள எண்ணெயில் காணப்படுகிறது. புலிகோனில் ஓர் இரட்டைப்பிணைப்பு உள்ளது. புலிகோன் கீட்டோனுக்குரிய குணங்களையும் கொண்டுள்ளது. புலிகோனைக் குறைத்தால் முதலில் அது மென்த்தோனைக் கொடுக்கிறது. மேலும் குறைக்கப் படும் பொழுது மென்த்தாலைக் கொடுக்கிறது. பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டின் உதவியால் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்தால் புலிகோன் அசெட்டோனையும் β-மெத்தில் அடிபிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது (செம்லர் 1892). நீர் சேர்ந்த எத்தனாலில் கரைக்கப்பட்ட பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடுக் கரைசலுடன் கொதிக்கவைக்கும் பொழுது அசெட்டோனும் 3-மெத்தில் சைக்ளோஹெக்ஸனோனும் கிடைக்கின்றன. (வல்லாக் 1896). இந்த வேதிவினைகள் புலிகோனை *p*-மென்த்-(48)-ஈன்-3-ஓன் என்று காட்டுகின்றன. இந்த உள்ளமைப்பு



படம் 67.

புலிகோனின் தொகுப்பு முறையிலிருந்து உறுதிசெய்யப்படுகிறது 3-மெத்தில் சைக்ளோஹெக்ஸனோன் ஆரம்பப்பொருளாகும்.



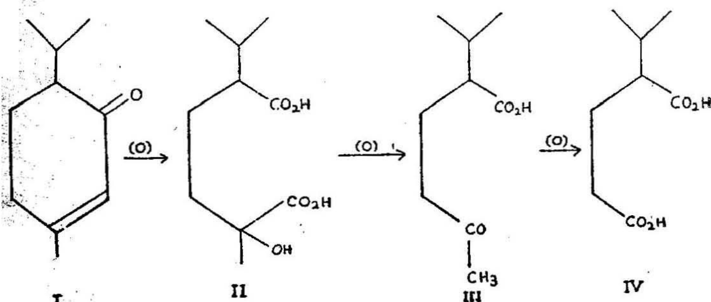
படம் 68.

காரவினைப்பான்களுடன் ஐசோபுலிகோனைச் சேர்த்து அதைப் புலிகோனாக மாற்றமுறச் செய்யலாம். இருபுலிகோன்களும் சேர்ந்த கலவையை சோடியம் ஈதாக்ஸைடுடன் சேர்த்துச் சுத்தமான புலிகோனை பிளாக்கும் உடன் பணியாளரும் (Black et. al.,) தயாரித்தனர்.

(—) பிப்பெரிட்டோன் $C_{10}H_{16}O$, (Piperitone) கொ. நி. 232-233°C/768மி. மீ.

இந்த சேர்மம் யூகலிப்டஸ் எண்ணெயில் காணப்படுகிறது. இது மென்த்தோனும் தைமாலும் தயாரிப்பதற்குச் சிறந்த மூலப் பொருளாகும். பிப்பெரிட்டோனில் ஓர் இரட்டைப்பிணைப்பு உள்ளது. அது வேதிவினைகளில் ஒரு கீட்டோனாக நடந்துகொள்ளுகிறது. நிக்கலை வினைவேகமாற்றியாக உபயோகித்து ஹைட்ரஜனேற்றமுறச் செய்தால் மென்த்தோனை முழுஅளவில் பிப்பெரிட்டோன் கொடுக்கிறது. ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றமுறச் செய்தால் தைமால் கிடைக்கிறது. இந்த வேதிவினைகள் பிப்பெரிட்டோனை p-மென்த்தீன்-3-ஓன் எனக் காட்டுகின்றன. ஆனுல் இரட்டைப்பிணைப்பின் இருப்பிடத்தைக் காட்டுவதில்லை. காரம் கலந்த பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் கொண்டு செய்யப்படும் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் பிப்பெரிட்டோன்

α-ஹைட்ராக்ஸி-α-மெத்தில்-α^1-ஐசோப்ரோப்பில் அடிபிக் அமிலம் (II), γ-அசெட்டில் α-ஐசோப்ரோப்பில் ப்யூட்ரிக் அமிலம்(III), α-ஐசோப்ரோப்பில் குளுடாரிக் அமிலம் (IV) முதலியவற்றைக் கொடுப்பதை ஸ்கிம்மல் (Schmimmel) காட்டினர். பிப்பெரிட்டோன் என்பது *p*-மென்த்-1-ஈன்-3-ஓன் (I) என்று வைத்துக்கொண்டு தான் மேற்சொன்ன வேதிவினைகளை விளக்கமுடியும்.



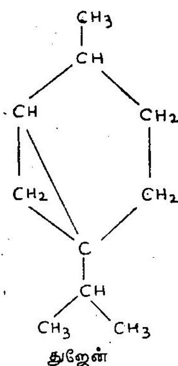
படம் 69.

பலவகைகளில் பிப்பெரிட்டோன் தொகுப்புமுறையில் தயாரிக்கப்பட்டு இந்த உள்ளமைப்பு பிப்பெரிடோனுக்கு உறுதி செய்யப்படுகிறது. (ஹெனெக்கா, 1948, பர்ச் 1949) (Henecka and Birch).

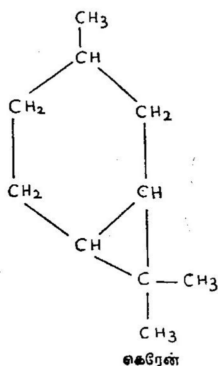
4. இருவளைய மாஞேடெர்பீன்கள்

இருவளைய மாஞேடெர்பீன்கள் மூன்று வகைகளாகப் பிரிக்கப்படுகின்றன. 'இரண்டாவது' வளையத்தின் அளவைக் கொண்டு இவை வகைப்படுத்தப்படுகின்றன. 'முதலாவது' வளையம் என்பது ஒவ்வொரு வகையிலும் உள்ள ஆறு உறுப்புகள் கொண்ட வளையத்திற்குச் சொல்லப்பட்டது. (Six membered ring)

முதல் வகை-*(6 — + 3 — உறுப்புகளுடைய வளையம்)*



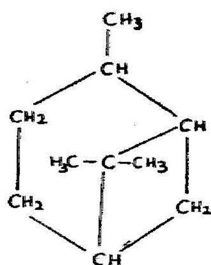
(Thujone)



(Carane)

படம் 70.

இரண்டாவது வகை-(6 — + 4 — உறுப்புகளுடைய வளையம்)

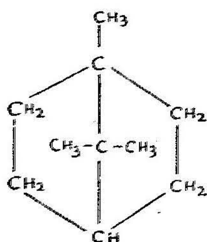


பைனேன்

(Pinane)

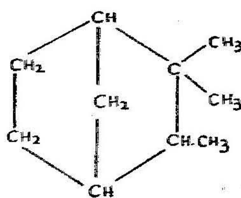
படம் 71.

மூன்றாவது வகை-(6 — + 5 — உறுப்புகளுடைய வளையம்)



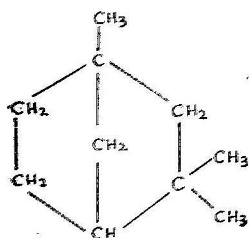
கேம்ஃபேன்

(Camphane)



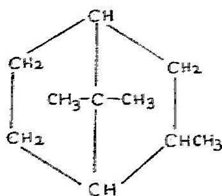
ஐசோ கேம்ஃபேன்

(Isocamphane)



ஃபெஞ்சேன்

(Fenchane)



ஐசோ போர்னிலேன்

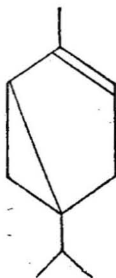
(Isobornylane)

படம் 72.

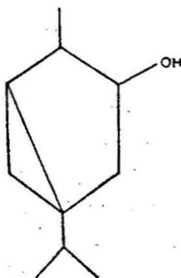
இருவளையங்களும் ஒரே சமதளத்தில் இல்லாமல் ஏறக்குறைய ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தாக இருக்கின்றன என்பது ஊன்றி நோக்கத்தக்கது.

துஜோனும் அதன் வழிப்பொருள்களும்
(Thujone and its derivatives)

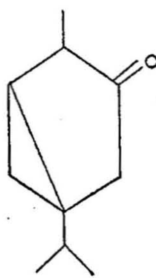
இந்த வகையைச் சேர்ந்த இயற்கையில் காணப்படும் டெர்பீன்கள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.



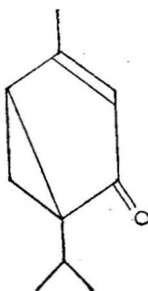
α-துஜீன்



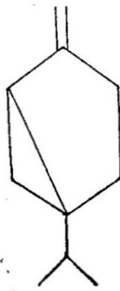
துஜில் ஆல்கஹால்



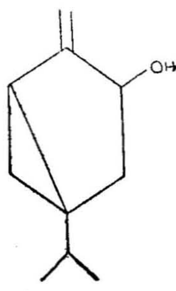
துஜோன்



அம்பெல்லுலோன்



சபினீன்

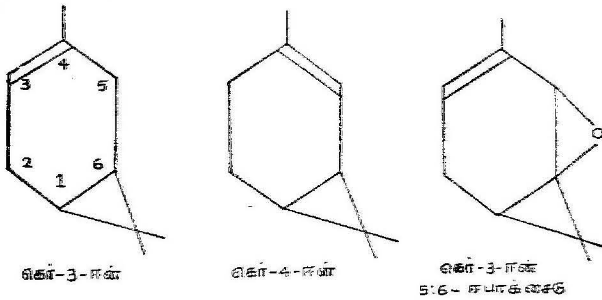


சபினால்

படம் 73.

கெரேனும் அதன் சார்புப்பொருள்களும் (Carane and its derivatives)

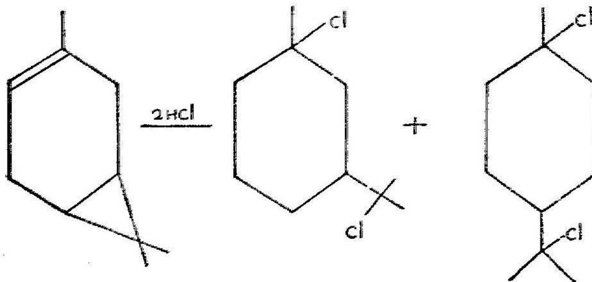
மூன்று கெரேன் சார்புப்பொருள்கள்தான் இயற்கையில் காணப்படுகின்றன.



படம் 74.

கேர்-3-ஈன் (car-3-ene)

ஸ்வீடன் நாட்டு ஊசியிலைப் பைன் எண்ணெயில் காணப்படுகிறது. இது 170°C கொதிநிலையிலுள்ள ஒரு திரவம். ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் சேர்க்கப்படும் பொழுது சில்வெஸ்ட்ரீன் டைஹைட்ரோ குளோரைடும் (Sylvestrene dihydrochloride) டைபென்டீன் டைஹைட்ரோ குளோரைடும் (diepentene dihydrochloride) உள்ள ஒரு கலவையைக் கொடுக்கிறது.



படம் 75.

(+) கேர்-4-ஈன் கொ. நி. 165·5-167°C/707 மி. மீ. (car-4-ene)

பல்வேறுபட்ட எசன்ஸ் எண்ணெய்களில் இது காணப்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் குளோரைடைச் சேர்க்கும்பொழுது சில்வெஸ்ட்ரீன் டைஹைட்ரோகுளோரைடைக் கொடுக்கிறது.

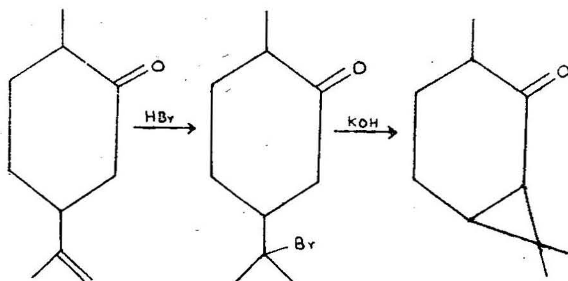
கெர்-3-ஈன் 5 : 6 ஈபாக்ஸைடு கொ. நி. 83°-85°C
(car-3-ene 5:6 Epoxide)

சில எசன்ஸ் எண்ணெய்களில் இது காணப்படுகிறது.

கெரோன் கொ. நி. 99°-100°/15 மி. மீ.

இது செயற்கைச் சேர்மப் பொருளாக்கத்தில் தயாரிக்கப் படும் சேர்மமாகும். கெரோனுடன் தொடர்புள்ளதால் இது சிறிது முக்கியத்துவம் பெறுகிறது. முதலில் பேயர் (Baeyer) இதைத் தயாரித்தார்.

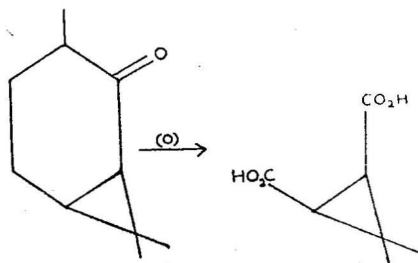
ஹைட்ரஜன் புரோமைடை டைஹைட்ரோ கார்வோனுடன் வினைபுரியச் செய்து பின்னர் எத்தனுல் கலந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடைச் சேர்க்க உடனே கெரோன் கிடைக்கிறது.



டைஹைட்ரோ கார்வோன் கெரோன்

படம் 76.

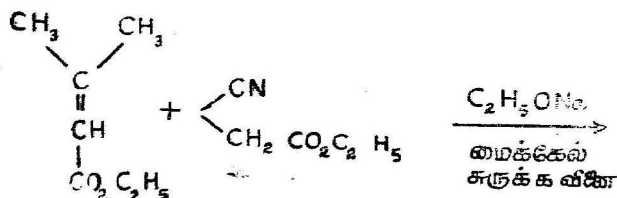
கெரோனின் உள்ளமைப்பு பேயரால் உறுதிப்படுத்தப் பட்டது. அவர் கெரோனைப் பெர்மாங்கனேட்டுடன் ஆக்ஸிஜ

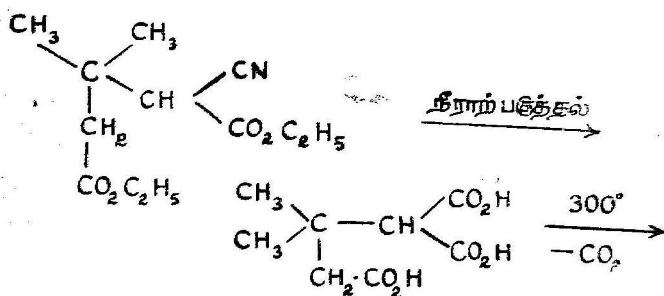


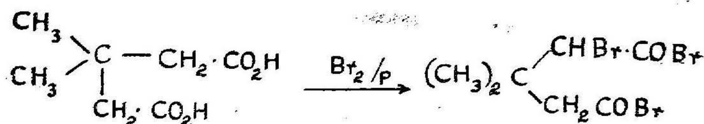
கெரோனிக் அமிலம்

படம் 77.

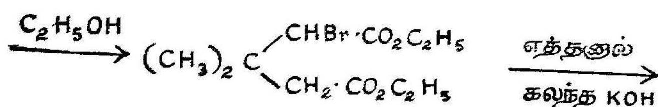
னேற்றம் அடையச் செய்து கெரோனிக் அமிலத்தைத் தயாரித்தார். கெரோனிக் அமிலம் சைக்ளோப்ரோப்பேனின் சார்புப் பொருள் என்ற கருத்தை பேயர் தோற்றுவித்தார். பெர்க்கன், ஜுனியர், (Perkin, junior) தார்ப்பே (Thorpe) முதலியோர் எத்தில் β : β-டைமெத்தில் அக்ரிலேட், (Ethyl β : β -டைமெத்தில் அக்ரிலேட்), எத்தில் சயனே அசெட்டேட் (Ethyl **cyano** acetate) ஆகியவற்றில் தொடங்கி கெரோனிக் அமிலத்தைச் சேர்மப் பொருளாக்கத்தில் தயாரித்து பேயரின் கருத்தை உறுதி செய்தனர்.

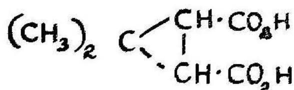






β:β டைமெத்தில் குளுடாரிக் அமிலம்



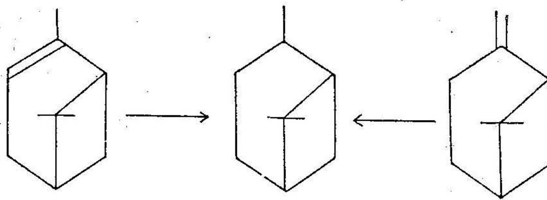


படம் 78-a.

கெரோனின் புற ஊதா (ultra-violet) நிறமாலை α : β நிறைவுறுக் கீட்டோன்களை ஒத்திருக்கிறது என்பது உன்னிப்பாகக் கவனிக்க வேண்டியதொன்றாகும்.

பைனேனும் அதன் சார்புப்பொருள்களும்

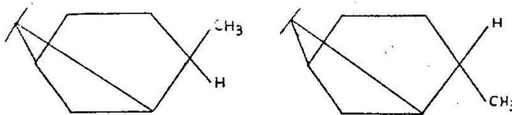
இந்தப் பகுதியின் முதல் நிலைப்பொருளான பைனேன் ஒரு தொகுப்புச் (synthetic) சேர்மமாகும். இது α-அல்லது β-பைனீனை வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில் (நிக்கல் அல்லது பிளாட்டினம்) ஹைட்ரஜனேற்றம் அடையச் செய்து தயாரிக்கப்படுகிறது. பைனேன் இரண்டு வடிவியல் ஐசோமர்



α-பைனீன் பைனேன் β-பைனீன்

படம் 78-b.

அமைப்புகளில் உள்ளது. ஒருபக்க, மாறுபக்க ஐசோமர் ஒவ்வொன்றுக்கும் ஒரு ஜோடி ஆடி எதிர்வடிவ (enantiomorphs) அமைப்புகள் உள்ளன.



ஒருபக்க-ஐசோமர் மாறுபக்க-ஐசோமர்

படம் 79.

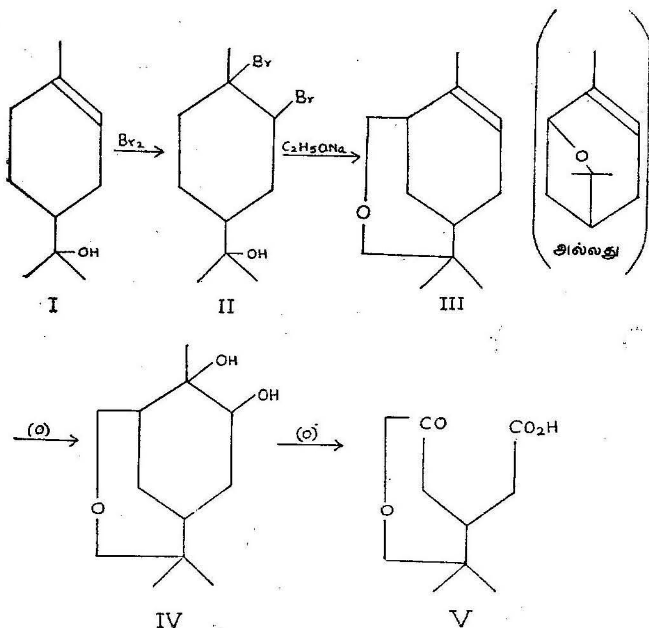
α-பைனீன் (α-pinene)

பைனேன் வகையில் மிக முக்கியமான சேர்மம் α-பைனீனாகும். எல்லாவகையான டர்பென்டின் எண்ணெய்களிலும் α-பைனீனின் (+), (—) அமைப்புகள் இரண்டும் உள்ளன. இது கொதிநிலை 156°C உள்ள ஒரு திரவம்.

α.பைனீனின் உள்ளமைப்புக்கான பகுப்பாய்வுச் சான்றுகளை இரண்டு பகுதிகளாகப் பிரிக்கலாம். ஒவ்வொன்றும் தனித் தனியே α-பைனீனின் உள்ளமைப்பை இறுதியில் நிலைநாட்டு கின்றன. இரண்டு பகுதிகளையும் ஒருங்கிணைத்து நோக்கும் பொழுது α-பைனீனுக்குக் கொடுக்கப்பட்ட உள்ளமைப்பு ஆணித் தரமாக உறுதிச் செய்யப்படுகிறது.

முதல்முறை

α-பைனீனின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{10}H_{16}$ அது இரண்டு புரோமின் அணுக்களுடன் இணைவதால் அதன் மூலக்கூறில் இரட்டைப்பிணைப்பு இருக்கிறது, எனவே α-பைனீனின் முதனிலைப்பொருள் $C_{10}H_{18}$ ஆகும். இந்த வாய்பாடு C_nH_{2n}-2 என்ற இரண்டு வளையங்களுள்ள சேர்மங்களின் பொதுவான வாய்பாட்டிற்குச் சரியாக இருப்பதால் α-பைனீன் ஓர் இரு வளைய சேர்மமாகும். (வல்லாக் 1887-'91). α-பைனீனுடன் நைட்ரோசில் குளோரைடைச் சேர்த்து α-பைனீன் நைட்ரோசோ குளோரைடு தயாரிக்கும்பொழுது கிடைக்கும் உடன் விளை



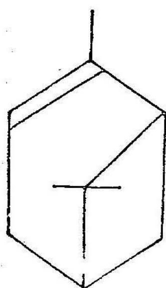
படம் 80.

பொருள்களை (By-products) நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தால் $C_{10}H_{16}O$ என்ற மூலக்கூறு வாய்பாடுடைய பைனல் (Pinol) என்ற சேர்மம் கிடைக்கிறது. பைனல் ஒரு மூலக்கூறு புரோமி னுடன் இணைந்து பைனல் டைபுரோமைடைக் கொடுப்பதிலிருந்து பைனலில் ஓர் இரட்டைப்பிணைப்பு இருப்பது அறியப்படுகிறது. மேலும் லெட் ஹைட்ராக்ஸைடு பைனல் டைபுரோமைடுடன் வினைபுரிந்து அதைப் பைனல் கிளைக்காலாக, $C_{10}H_{16}O(OH)_2$ மாற்றுகிறது. இந்தப் பைனல் கிளைக்கால் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின் போது டெர்ப்பெனிலிக் அமிலத்தைக் (Terpenylic acid) கொடுக் கிறது (வல்லாக் 1889). α-டெர்ப்பைனியால் டைபுரோமை டுடன் (II) சோடியம் ஈதாக்ஸைடுடன் வினைபுரியும் பொழுதும் பைனல் (III) கிடைக்கிறது. (வல்லாக் 1893). பெர்மாங்கனேட் கொண்டு பைனலை ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்யும்பொழுது பைனல் கிளைக்கால் (IV) உண்டாகி அது மேலும் ஆக்ஸிஜ னேற்றம் அடைந்து டெர்ப்பெனிலிக் அமிலத்தைக் (V) கொடுக் கிறது என்பதை வேக்னர் (Wagner) காட்டினர். α-டெர்ப்பைனி யாலுக்கு உள்ளமைப்பு (I) இருக்கிறது என்ற அடிப்படையில் இந்த வேதிவினைகளை விளக்கலாம். சோப்ரெரால் (Sobrerol) என்ற பைனல் ஹைட்ரேட்டை ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்தால் சோப்ரெரித்ரிடால் (Sobrerythritol) என்ற நான்கு ஹைட்ராக்ஸில் வினைச்செயல் தொகுதிகளுள்ள ஆல்கஹாலைக் கொடுக்கிறது. பைனலுடன் ஹைட்ரஜன் புரோமைடை வினை புரியச் செய்து பின்னர் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடைச் சேர்த்து சோப்ரெராலையே எளிதில் தயாரித்துவிடலாம். இவ்வினைகள் பைனலுக்குக் கொடுக்கப்பட்டுள்ள உள்ளமைப்புக்கு ஆதரவு கொடுக்கின்றன. மேற்சொன்ன வினைகளை வாய்பாட்டு வினை களின் மூலம் கீழ்க்கண்டவாறு விளக்கலாம். எனவே α-பைனீ

பைனல் | பைனல் ஹைட்ரோ புரோமைடு | சோப்ரெரால் | சோப்ரெரித்ரிடால்

படம் 81.

னுக்கு உள்ளமைப்பு VI இருப்பதாக வைத்துக்கொண்டால் மேற்சொன்ன வினைபொருள்கள் உண்டாவதை விளக்கலாம். இந்த உள்ளமைப்பு α-பைனீனின் மற்ற வினைகளையும் விளக்கு கிறது. உதாரணமாக α-பைனீன் நீரேற்றத்தில் (Hydration) எளிதில் α-டெர்ப்பைனியாலாக மாற்றமடைவதைச் சொல்லலாம். வேக்னரின் α-பைனீனுக்கான உள்ளமைப்பு எல்லா உண்மைகளையும் விளக்கினாலும் சைக்ளோப்யூட்டேன் வளையம் இருப்பதற்கு நேரடியான சான்றை அது கொடுப்பதில்லை. அந்த சான்று பேயரால் கொடுக்கப்பட்டது. அது இரண்டாவது முறையில் விளக்கப்பட்டுள்ளது.

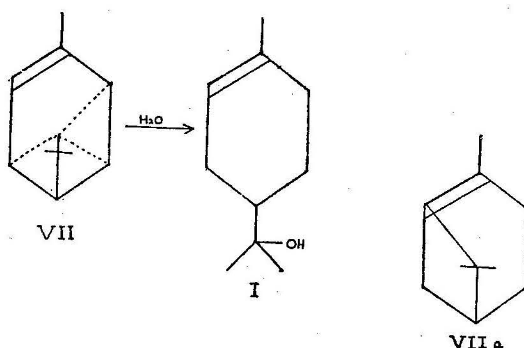


VI

படம் 82.

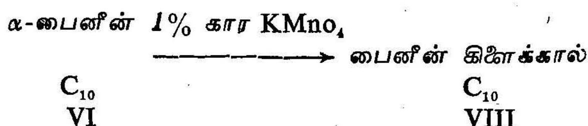
இரண்டாவது முறை

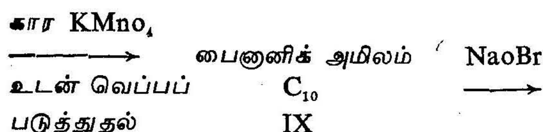
முதல் முறையில் கூறியபடியே α-பைனீன் ஓர் இருவளைய சேர்மம் என்று காட்டப்பட்டது. எத்தனால் கலந்த சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் α-பைனீனைச் சேர்க்கும்பொழுது அது α-டெர்பைனியாலாக மாற்றமடைகிறது. எனவே α-பைனீனில் ஆறு உறுப்புகளையுடைய வளையமும் மற்றொரு வளையமும் இருக்க வேண்டும். இந்த இரண்டாவது வளையம் திறக்கும்பொழுது α-டெர்பைனியாலைக் கொடுக்கும் வகையில் பைனீனின் கார்பன் உட்கூடு அமைப்பு உள்ளது. α-டெர்ப்பைனியால் உண்டாகும் பொழுது ஒரு நீர்மூலக்கூறு எடுத்துக் கொள்ளப்படுவதாலும், அந்த ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி C_8 உடன் சேர்ந்து கொள்ளுவதாலும், α-டெர்ப்பைனியாலின் C_8 தான் α-பைனீனின் இரண்டாவது வளையம் உண்டாவதில் ஈடுபட்டிருக்கவேண்டும் என்று தெரிகிறது. C_8 இணைவதற்கான சாத்தியக்கூறு மூன்று இடங்களில் உள்ளது. இவை மூன்று உறுப்புகளுடைய வளையங்கள் இரண்டையும் நான்கு உறுப்புகளுடைய வளையம் ஒன்றையும் கொடுக்கும். (VII ஐப்பார்க்கவும்). அதே நேரத்தில் α-பைனீன், α-டெர்ப்பைனியாலாக மாறுவதிலிருந்து அதில் இரட்டைப் பிணைப்பில் இருப்பிடமும் காட்டப்படுகிறது. (I) உண்மையில் C_8 இணைவதற்கான சாத்தியக்கூறு நான்கு இடங்களில் உள்ளது என்பது குறிப்பிடத்தக்கது. ஏற்கனவே (VII) இல் காட்டப்பட்டுள்ள மூன்று சாத்தியக்கூறுகளைத் தவிர நான்காவதாக இரட்டைப்பிணைப்பில் இணைந்து நான்கு உறுப்புகளையுடைய வளையம் உண்டாவதையும் குறிப்பிடலாம் (VII a). "ஓர் இருவளையத் தொகுதியின் இணைப்பு எல்லையில் இருக்கும் கார்பன்



படம் 83.

அணு இரட்டைப்பிணைப்பைக் கொடுக்க முடியாது'' என்ற பிரட் விதியின் (Bredt's rule) அடிப்படையில் இந்த நான்காவது சாத்தியக்கூறு தள்ளப்படுகிறது, (VIIa)வைப் போன்ற உள்ளமைப்புகளில் அதிகமான ஆற்றல்சுமை (Strain) இருப்பதால் இது சாத்தியமில்லை என்று இந்த விதி விளக்குகிறது. கீழ்க் காணும் வேதிவினையை நிகழ்த்தி இந்த இரண்டாவது வளையம் ஒரு நான்கு உறுப்புகளுடைய வளையம் என்று பேயர் நிருபித்தார்.



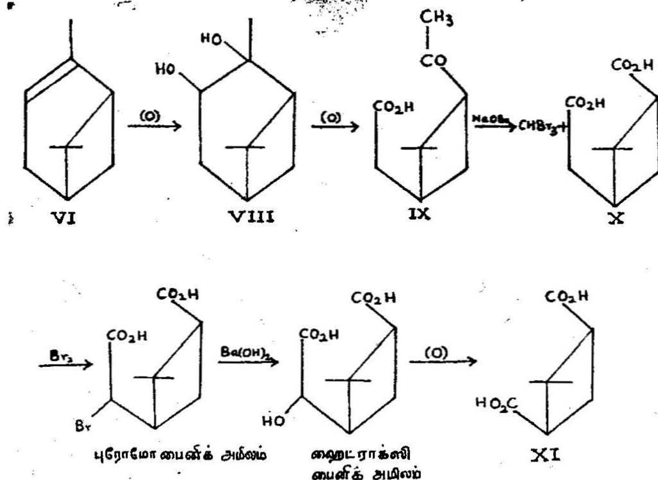




ஒருபக்க-கார்பைனிக் அமிலம்.
C_8
XI

α-பைனீனின் இரைட்டைப்பிணைப்பில் ஹைட்ராக்ஸிலேற்றம் (Hydroxylation) நடந்து பைனீன் கிளைக்கால் $C_{10}H_{16}(OH)_2$ உண்டாகிறது. கிளைக்கால் பிணைப்பு வெட்டுப்பட்டு பைனோனிக் அமிலம் $C_{10}H_{16}O_3$ உண்டாகிறது. பைனோனிக் அமிலம் என்பது ஒரு நிறைவுற்ற கீட்டோனிக் மானோகார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் என்று காட்டப்பட்டது. புரோமோ.:பாமும் பைனிக் அமிலமும் $C_9H_{14}O_4$ உண்டாவது பைனோனிக் அமிலத்தில் அசெட்டில் தொகுதி ஒன்று இருப்பதைக் காட்டுகிறது. நிறைவுற்ற டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் என்று காட்டப்பட்ட பைனிக் அமிலம் புரோமினுடனும் பின்னர் பேரியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடனும் சேர்க்கப்பட்டுக் கிடைக்கும் விளைபொருளை இறுதியில் குரோமிக் அமிலம் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்தால் ஒருபக்க நார்பைனிக் அமிலம் $C_8H_{12}O_4$ கிடைக்கிறது. இது ஒரு நிறைவுற்ற டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் என்று காட்டப்பட்டதால் அதன் மூலக்கூறுவாய்பாட்டை $C_6H_{10}(COOH)_2$ என்று எழுதலாம். மேலும் α - பைனீனின் இரண்டாவது வளையத்தில் இரண்டு மெத்தில் தொகுதிகள் ஒரே கார்பன் அணுவில் இணைந்திருப்பதாலும், மேற்கூறிய ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் மற்றொரு வளையம் (அதாவது இரட்டைப்பிணைப்பு ஒன்றுள்ள ஆறு உறுப்புகளையுடைய வளையம்) திறக்கப்படுவதாலும் நார்பைனிக் அமிலத்திலும் இரண்டு மெத்தில் தொகுதிகள் இருக்கின்றன. எனவே நார்பைனிக் அமிலத்தின் வாய்பாடை $(CH_3)_2C_4H_4(COOH)_2$ என்று எழுதலாம், ஆகவே மெத்தில் தொகுதிகளையும் கார்பாக்ஸில் தொகுதிகளையும் பதிலிகள் என்று வைத்துக் கொண்டால் முதனிலைப்பொருளான நிறைவுற்றஹைட்ரோகார்பன் C_4H_8 மூலக்கூறு வாய்பாடுள்ளது எனத் தெரிகிறது, நார்பைனிக் அமிலம் இந்த ஹைட்ரோகார்பனின் சார்புப்பொருளாகும். C_4H_8 என்பது சைக்ளோப்யூட்டேனின் மூலக்கூறு வாய்பாடாகும். எனவே நார்பைனிக் அமிலம் என்பது டைமெத்தில் சைக்ளோப்யூட்டேன் டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலமாக இருக்கலாம், இதன் அடிப்படையில் பைனிக் அமிலம் என்பது ஒரு-CH_2-CO_2H கிளைச் சங்கிலி உள்ள சைக்ளோப்யூட்டேனின் சார்புப்பொருளாக இருக்கலாம்.

வேக்னர் α - பைனீனுக்கு முன்மொழிந்த உள்ளமைப்பு VI- ஐ அடிப்படையாகக் கொண்டு, பைனிக் அமிலத்திலும் நார்பைனிக் அமிலத்திலும் ஒரு சைக்ளோப்யூட்டேன் வளையம் இருப்பதாக வைத்துக்கொண்டு பேயர் மேற்சொன்ன வேதிவினைகளை காரணங்கூறி விளக்க, இந்த இரண்டு அமிலங்களுக்கான உள்ளமைப்புகளைக் கீழே எழுதியுள்ளபடி கொடுத்தார்.



படம் 84

செயற்கைச் சேர்மப்பொருளாக்கத்தில் நார்பைனிக் அமிலத்தைத் தயாரிப்பது ஒரு கடினமான செயலாக இருந்தது. 1929-ஆம் ஆண்டு கெர் (Kerr) கிழ்க்கண்ட புனைதிறம் வாய்ந்த முறையில் (Ingenious method) வெற்றிகரமாகத் தயாரிக்கும் வரை இந்த முயற்சி மேற்கொள்ளப்படவில்லை. இரட்டை-ஈர் மெத்தில் தொகுதி இருப்பது வளையமாக்கு வினையில் சைக்ளோப்-யூட்டேன் வளையத்தைக் கொடுப்பதைத் தடை செய்கிறது. இம்முறையில் கிடைக்கும் நார்பைனிக் அமிலம் மாறுமக்க ஐசோமராகும். இது எளிதில் ஒருபக்க ஐசோமராக மாற்றமடைகிறது. (ஒருபக்க ஐசோமர் α - பைனீனை ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச்செய்தும் தயாரிக்கப்படுகிறது.) மாறுபக்க நார்பைனிக் அமிலத்தை அசெட்டிக் அமிலத்துடன் சேர்த்துச் சூடாக்கினுல் உடனே ஒருபக்க நார்பைனிக் நீரிலி உண்டாகிறது. இதை நீராற் பகுத்து ஒருபக்க நார்பைனிக் அமிலத்தைத் தயாரிக்கலாம்.

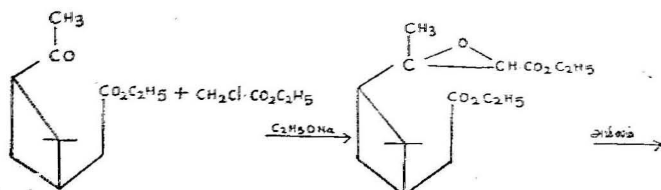
α -பைனீனின் முழுஅளவு தொகுப்பு கீழ்க்காணும் வழியில் நிறைவேற்றப்பட்டது. குஹாவும் (Guha et. al) பணியாளரும் நார்பைனிக் அமிலத்திலிருந்து பைனிக் அமிலத்தைத் தயாரித்தனர். செயற்கை முறையில் தயாரிக்கப்பட்ட பைனிக் அமிலத்திலிருந்து பைனுனிக் அமிலத்தை ராவ் (Rao) தயாரித்தார்.

இதற்கு முன்னரே ருஸிக்கா (Ruzicka) பைனுனிக் அமிலத்தில் ஆரம்பித்து α - பைனீனைத் தயாரித்திருந்தார், பைனுனிக் அமிலம்

மாறுபக்க-பைனுனிக் அமிலம்.

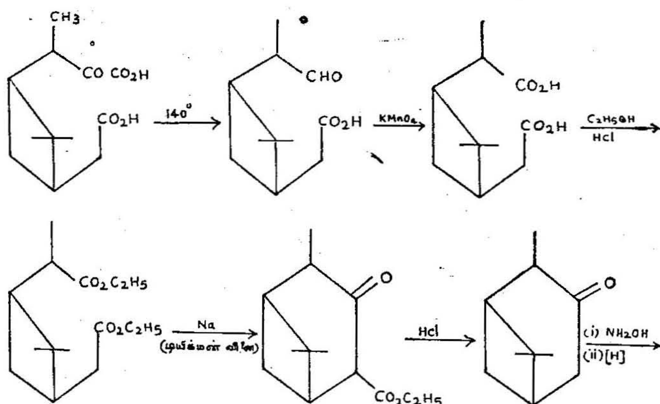
படம் 85.

α - பைனீனின் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் உண்டாகிறது. ருஸிக்கா கையாண்ட முறை டார்ஸனின் கிளைசிடிக் எஸ்டர் சுருக்க

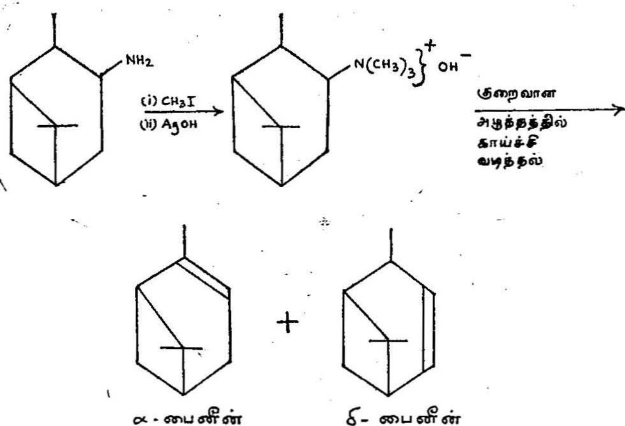


படம் 86-a.

வினையின் (Darzen's glycidic ester condensation) அடிப்படையில் அமைந்துள்ளது. இறுதிப்படியில் α-பைனீனும் δ-பைனீனும்



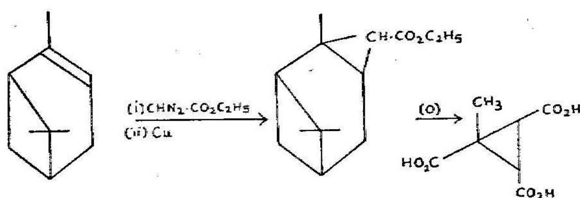
படம் 86-b.



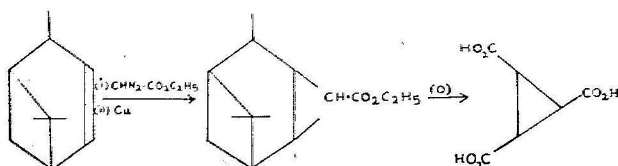
படம் 86-c.

உள்ள ஒரு கலவை கிடைக்கிறது. நைட்ரோசோ குளோரைடுவைத் தயாரித்து α-பைனீன் இருப்பது அறியப்படுகிறது, வினை பொருள்களில் ஒன்று α-பைனீன் என்பதை இந்த வினை நிரூபிக் கிறது, ஆனால் இது α-பைனீன், இது δ-பைனீன் என்பதை இந்த வினை காட்டுவதில்லை, பகுப்பாய்வுச் சான்றிலிருந்து இவை

வேறுபடுத்தி உணரப்படுகின்றன. கீழே சொல்லப்படும் சான்றும் α-பைனீனுக்கு அளிக்கப்பட்ட உள்ளமைப்பை உறுதிப்படுத்துகிறது. இரட்டைப்பிணைப்புள்ள சேர்மங்களுடன் டையஸோ அசெட்டிக் எஸ்டர் இணைந்து கிடைக்கும் பைரோ-சோலின் (pyrazoline) சார்புப்பொருள்களைத் தனியாகவோ அல்லது தாமிரப் பொடியுடனோ சேர்த்து சூடாக்கும்பொழுது சிதைவுற்று, சைக்ளோப்ரோப்பேன் சார்புப்பொருள்களைக் கொடுக்கின்றன என்ற உண்மையின் அடிப்படையில் இந்தப் பகுப்பாய்வுச் சான்று அமைந்துள்ளது. இந்த இரண்டு பைனீன் களையும் இவ்வினையில் ஈடுபடுத்திக் கிடைக்கும் சேர்மங்களை ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்தால் 1-மெத்தில் சைக்ளோப்-ரோப்பேன் 1 : 2 : 3-ட்ரைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்தை α-பைனீனும் சைக்ளோப்ரோப்பேன் 1 : 2 : 3-ட்ரைகார்-பாக்ஸிலிக் அமிலத்தை δ-பைனீனும் கொடுக்கின்றன. α-பைனீ-னுக்கும் δ-பைனீனுக்கும் அளிக்கப்பட்டுள்ள உள்ளமைப்பு களுக்கு ஏற்றவாறு இந்த வினைபொருள்கள் உண்டாகின்றன.



படம் 87-a.

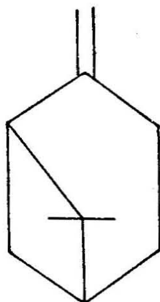


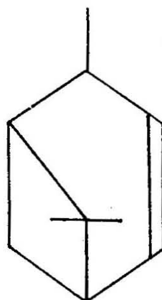
δ-பைனீன் படம் 87-b.

α-பைனீனின் உள்ளமைப்பைச் சோதித்தால் அதில் வேறுபாடான இரண்டு சமச்சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் இருப்பது விளங்கும். எனவே இரண்டு ஜோடி ஆடி எதிர்வடிவ அமைப்புகள் இருப்பது சாத்தியம். ஆனால் உண்மையில் ஒரு ஜோடிதான் இருக் கிறது. இது என்ன காரணத்தினால் என்றால் நான்கு-உறுப்பு-களுடைய வளையம் ஆறு-உறுப்புகளுடைய வளையத்துடன் ஒரு

பக்க இருப்பிடத்தில்தான் இணையும் என்பதாலாகும்; மாறுபக்க-இணைப்பு முடியாததொன்று. ஆகையால் ஒருபக்க-ஐசோமரின் ஆடி எதிர்வடிவ அமைப்புகள்தான் தெரிந்தவையாக உள்ளன.

β-பைனீனும் δ-பைனீனும், α-பைனீனின் ஐசோமர்களாக இருக்கின்றன. β-பைனீன் இயற்கையில் காணப்படுகிறது. ஆனால் δ-பைனீன் ஒரு செயற்கைச் சேர்மம் ஆகும்.





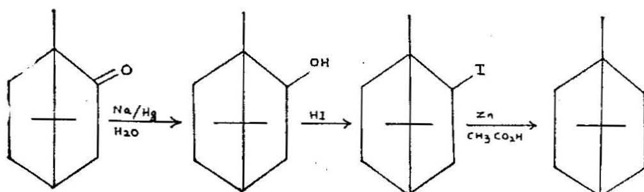
β-பைனீன் δ-பைனீன்

படம் 88.

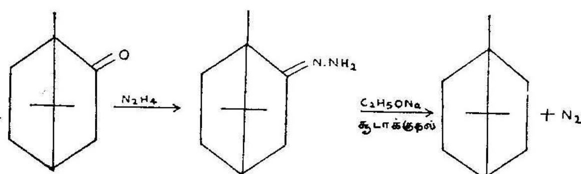
கேம்ஃபேனும் அதன் சார்புப் பொருள்களும்

கேம்ஃபேன் $C_{10}H_{18}$ (Camphane)

இது ஒரு செயற்கைச் சேர்மம் ஆகும். இதைக் கேம்ஃபரிலிருந்து கீழ்க்காணும் முறைகளில் தயாரிக்கலாம். (i) கேம்ஃபரை ஒடுக்கி போர்னியால்கள் உள்ள ஒரு கலவையாக மாற்றி, பின்னர் அவற்றைப் போர்னில் அயோடைடுகளாக மாற்றமுறச் செய்து, இறுதியில் இவற்றை ஒடுக்கினால் கேம்ஃபேன் கிடைக்கும். (ii) உல்ஃப் கிஸ்னர் ஒடுக்கல் வினையின் (Wolff - Kishner reduction) உதவியாலும் கேம்ஃபரை ஒடுக்கலாம். கேம்ஃபேன்



படம் 89.



படம் 90.

உருகுநிலை 156°C உள்ள ஒரு திடப்பொருள். அது ஒளிசுழற்றும் தன்மையற்றது.

கேம்ஃபர் (Camphor), $C_{10}H_{16}O$

இது இயற்கையில் ஃபார்மோஸாவிலும் ஜப்பானிலும் உள்ள கேம்ஃபர் மரங்களில் காணப்படுகிறது. இது உருகுநிலை 179°C உள்ள ஒரு திடப்பொருள். இது ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடையது. (+) —, (—) —, அமைப்புகளும் சுழிமாய் கலவையும் இயற்கையில் காணப்படுகின்றன, α-பைனீனிலிருந்து கேம்ஃபரின் சுழிமாய் கலவை தயாரிக்கப்படுகிறது.

கேம்ஃபரின் உள்ளமைப்பை வெற்றிகரமாக நிச்சயிப்பதற்குக் கடுமையான உழைப்பு மேற்கொள்ளப்பட்டது. இப்பணியின் ஒரு சிறுபகுதிதான் கீழே தரப்படுகிறது என்றாலும் கேம்ஃபருக்குக் கொடுக்கப்பட்டுள்ள உள்ளமைப்பைச் சரியெனக் காட்டுவதற்கு இது போதுமானதாகும்.

கேம்ஃபரின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{10}H_{16}O$ கேம்ஃபரின் பொதுவான வேதிவினைகளும் ஒளிவிலகல் தன்மையும் அது ஒரு நிறைவுற்ற சேர்மம் என்பதைக் காட்டுகின்றன. கேம்ஃபர், ஹைட்ராக்ஸில்-அமீனுடன் ஆக்ஸைமைக் கொடுப்பது போன்ற வினைகளில் ஈடுபடுவதால் அதிலிலுள்ள ஆக்ஸிஜன் அணுவின் வினைச்செயல் பண்பு 'ஆக்ஸோ' என்று காட்டப்பட்டது. ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் 10 கார்பன் அணுக்களையுடைய ஒரு டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்தைக் கொடுப்பதிலிருந்து ஆக்சோ வினைச்செயல் தொகுதி கீட்டோவாக இருப்பதைத் தெளிவாக்குகிறது. 10 கார்பன் அணுக்களையுடைய மானோ கார்பாக்ஸிலிக் அமிலத்தைத் தயாரிக்கமுடிவதில்லை. இம்மாதிரியான ஓர் அமிலம் உண்டாகவேண்டுமானால் கேம்ஃபரில் ஓர் ஆல்டிஹைடு வினைச்செயல் தொகுதி இருக்கவேண்டும், மேற்சொன்ன உண்மைகளிலிருந்து கேம்ஃபருக்கு முதனிலைப் பொருளான ஹைட்ரோகார்பன் $C_{10}H_{18}$ என்ற மூலக்கூறு வாய்பாடுடையது

எனத் தெரிகிறது. இது C_nH_{2n-2} என்ற பொதுவான வாய்பாட்டுக்குப் பொருந்தி வருவதால் கேம்.:பர் ஓர் இருவளைய சேர்மம் என்பது விளங்குகிறது, ஐசோ அமில் நைட்ரைட்டுடன் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு சேரும்போது உண்டாகும் நைட்ரஸ் அமிலம் கேம்.:பருடன் இணைந்து ஆக்ஸைமைக் கொடுப்பதால் கேம்.:பரில் ஒரு—CH_2-CO-தொகுதி இருப்பது தெரிகிறது. இறுதியாக, துத்தநாகக் குளோரைடுடனே அல்லது பாஸ்பரஸ் பென்டாக்ஸைடுடனே காய்ச்சி வடிக்கும்பொழுது *p*-சைமீனை கேம்.:பர் கொடுக்கிறது.

கேம்.:பருக்குச் சரியான உள்ளமைப்பு வாய்பாட்டை முதன் முதலில் கொடுத்தவர் பிரெட் (Bredt) ஆவார். பிரெட்டின் வாய்பாடு மேற்சொன்ன உண்மைகளின் அடிப்படையில் அமைந்திருந்தது. அவர் எடுத்துக்கொண்ட மேலும் சில உண்மைகளாவன,

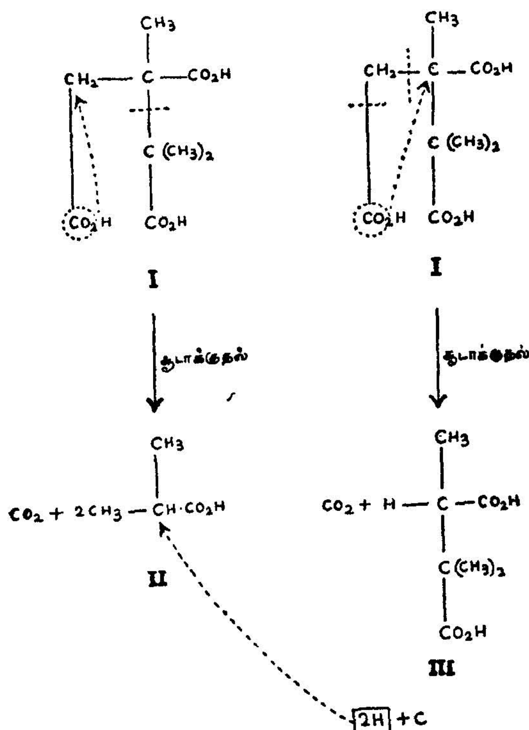
(i) நைட்ரிக் அமிலம் கொண்டு செய்யப்படும் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் கேம்.:பர், $C_{10}H_{16}O_4$ என்ற மூலக்கூறு வாய்பாடுடைய கேம்.:போரிக் அமிலத்தைக் (Camphoric acid) கொடுக்கிறது.

(ii) நைட்ரிக் அமிலம் கொண்டு கேம்.:போரிக் அமிலத்தை ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்தால் கேம்.:போரோனிக் அமிலம் (Camphoronic acid), $C_9H_{14}O_6$ உண்டாகிறது.

கேம்.:பரில் உள்ள அளவுக்குச் சமமான கார்பன் அணுக்களே கேம்.:போரிக் அமிலத்திலும் இருப்பதால், கீட்டோ தொகுதி ஏதோ ஒரு வளையத்துள்தான் இருக்கவேண்டும். கேம்.:போரிக் அமிலம் ஒரு டைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலமாகும். அதன் மூலக்கூறு ஒளிவிலகல் தன்மை, (Molecular refractivity) அது ஒரு நிறைவுற்ற சேர்மம் எனக்காட்டுகிறது. ஆகவே கீட்டோ தொகுதியுள்ள வளையம் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் திறந்து கொண்டதைத் தொடர்ந்து, கேம்.:போரிக் அமிலம் உண்டாகியிருக்க வேண்டும். இதிலிருந்து கேம்.:போரிக் அமிலம் ஓர் ஒருவளைய சேர்மமென அறியலாம்.

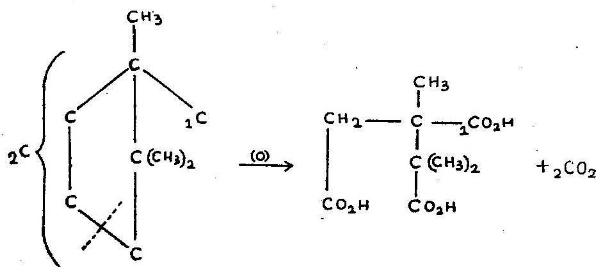
கேம்.:போரோனிக் அமிலம் ஒரு நிறைவுற்ற ட்ரை கார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் என்று காட்டப்பட்டது. வளி மண்டல அழுத்தத்தில் காய்ச்சிவடிக்கும்பொழுது அது ஐசோப்யூட்ரிக் அமிலம் II, ட்ரைமெத்தில் சக்ஸினிக் அமிலம் III, கார்பன் டையாக்ஸைடு, கார்பன் முதலியவற்றைக் கொடுத்தது. இவற்

றுடன் வேறுசில விளைபொருள்களும் கிடைத்தன. இதை வைத்து பிரெட் கேம்.:போரோனிக் அமிலம் என்பது α : α : β-ட்ரைமெத்தில் ட்ரைகார்பல்லிலிக் அமிலம் I என்ற கருத்தைத் தெரிவித்தார். ஏனெனில் இந்த உள்ளமைப்பு சிதைவுறும்பொழுது மேற்சொன்ன விளைபொருள்களைக் கொடுக்கமுடியும். கீழ்க்காணும் சமன்பாடுகளில் இடப்பக்கத்திலுள்ள மூலக்கூறு, படத்தில் காட்டியபடி சிதைவுறுவதாகக் கற்பனை செய்யப்படுகிறது; ஒரு மூலக்கூறு கார்பன்டையாக்ஸைடும், இரண்டு மூலக்கூறுகள் ஐசோப்யூட்ரிக் அமிலமும் உண்டாகின்றன. (ஆனால் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் குறைவாயுள்ளன.) வலப்பக்கமுள்ள மூலக்கூறு சிதைந்து, ஒரு மூலக்கூறு சக்ஸினிக் அமிலத்தையும், ஒரு மூலக்கூறு கார்பன்டையாக்ஸைடையும், ஒரு கார்பன் அணுவையும், இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களையும் கொடுத்து இடப்பக்கத்திலுள்ள குறைவைச் சரிக்கட்டிவிடுகிறது.



படம் 91

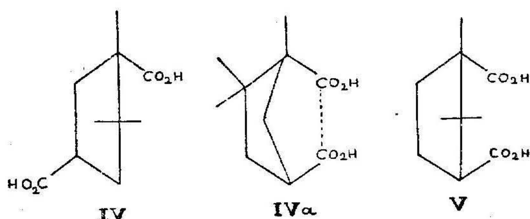
ஆகவே கேம்.:போரோனிக் அமிலத்திற்கு உள்ளமைப்பு I இருந்தால் கேம்.:போரிக் அமிலத்தில் (கேம்.:பரிலும் கூட) மூன்று மெத்தில் தொகுதிகள் கட்டாயமாக இருக்கவேண்டும். இந்த அடிப்படையில் பார்க்கும்போது கேம்.:போரிக் அமிலத்தின் மூலக்கூறு வாய்பாடாகிய $C_{10}H_{16}O_4$ ஐ $(CH_3)_3\ C_5H_5\ (COOH)_2$ என்று எழுதலாம். இதன் முதனிலைப் பொருளான நிறைவுற்ற ஹைட்ரோகார்பன் C_5H_{10} ஆகும். இது C_nH_{2n} என்ற பொது வாய்பாட்டுக்குப் பொருந்தி அமைகிறது. அதாவது கேம்.:போரிக் அமிலம் சைக்ளோ பென்ட்டேனின் சார்புப் பொருளாகும். (இது கேம்.:போரிக் அமிலம் ஓர் ஒருவளைய சேர்மம் என ஏற்கெனவே நிச்சயித்ததற்குச் சரியாகப் பொருந்துகிறது.) எனவே கேம்.:- போரிக் அமிலம் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் கேம்.:போரோனிக் அமிலமாக மாற்றமடைவதைக் கீழ்க்காணும் முறையில் எழுதலாம். இந்தக் கார்பன் உட்கூடுடன் ஒரு கார்பன் அணுவைக்



படம் 92.

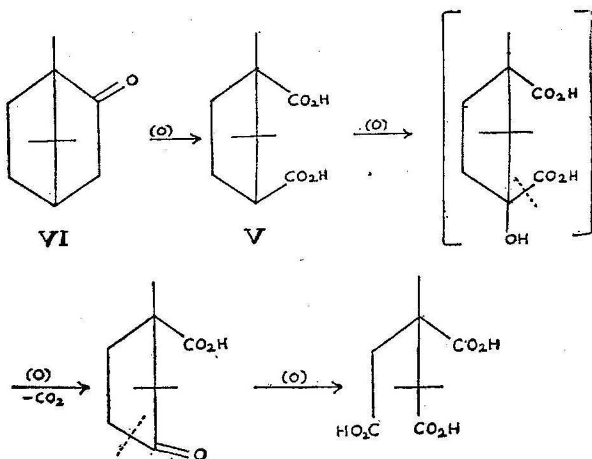
கூட்டி, இரண்டு கார்பாக்ஸில் தொகுதிகளுடன் பொருத்தமாக வைத்துவிட்டால் அதுதான் கேம்.:போரிக் அமிலத்தின் உள் ளமைப்பாக இருக்கும். (புரோமினும் பாஸ்.:பரஸும் உள்ள கலவையுடன் சேர்ந்து கேம்.:போரிக் நீரிலி (anhydride) ஒரே ஒரு மானோபுரோமோ சார்புப் பொருளைத்தான் கொடுக்கிறது. எனவே கேம்.:போரிக் அமிலத்தில் ஒரே ஒரு α-ஹைட்ரஜன் அணுதான் இருக்கவேண்டும்.) இவ்வாறாக கார்பாக்ஸிலிக் தொகுதியொன்றின் கார்பன் அணு C_1-ஆகத்தான் இருக்க வேண்டும். (ஏனென்றால் இந்தக் கார்பன் அணு ஒன்றுதான் முவ்விணைக் கார்பன் அணு ஒன்றுடன் இணைக்கப்பட்டுள்ளது.) மேலும் C_1 என்று குறிக்கப்பட்டுள்ள இது கேம்.:பரில் உள்ள கீட்டோ அல்லது மெத்திலீன் தொகுதியின் கார்பன் அணுவாகத் தான் இருக்கவேண்டும். ஏனெனில் இரண்டு தொகுதிகள்தான் கேம்.:போரிக் அமிலத்தில் இரண்டு கார்பாக்ஸிலிக் தொகுதி

களைக் கொடுக்கும். இப்பொழுது கேம்.:போரிக் அமிலத்தில் அடுத்த கார்பாக்ஸில் தொகுதியின் இருப்பிடத்தைக் கண்டறிவதுதான் சிக்கலாக இருக்கிறது. சைக்ளோபென்ட்டேன் வளையம் திறந்து கொண்டு கேம்.:போரோனிக் அமிலம் உண்டாகும்பொழுது, ஒரு கார்பன் அணுவை எளிதில் இழக்கும் விதத்தில் அதன் இருப்பிடம் அமைந்திருக்கவேண்டும். இந்த



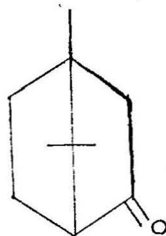
படம் 93.

அடிப்படையில் IV-ம் V-ம் தான் கேம்.:போரிக் அமிலத்திற்குத் தகுந்த காரணங்களால் கொடுக்கப்பட்ட உள்ளமைப்புகளாக இருக்கமுடியும். IVஐ- IVa என்று திரும்பவும் எழுதலாம். இரண்டு கார்பாக்ஸில் தொகுதிகளும் கேம்.:பரில் உள்ள - CH_2-

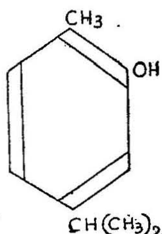


படம் 94-a. I

CO-தொகுதியிலிருந்து வருவதால் IVa-இன் முன்னோடியான கேம்ஃபர், இரட்டை இருமெத்தில் தொகுதி கொண்ட ஆறு உறுப்புகளையுடைய வளையம் ஒன்று கொண்டதாக இருக்க வேண்டும். கேம்ஃபர் *p*-சைமீனாக மாறுவதை இந்த உள்ளமைப்பு (IV a) விளக்குவதில்லை. மாறாக மேற்சொன்ன வாதங்களையும் உண்மைகளையும் உள்ளமைப்பு V காரணங்கூறி விளக்குகிறது. ஆகவே V-தான் கேம்ஃபோரிக் அமிலத்தின் உள்ளமைப்பாக இருக்கவேண்டுமென்று பிரெட் வைத்துக்கொண்டதுடன், VI-தான் கேம்ஃபரின் உள்ளமைப்பு என்று எடுத்துக்கொண்டு, கேம்ஃபர், கேம்ஃபோரிக் அமிலம் கேம்ஃபோரோனிக் அமிலம் முதலியவற்றிற்கு இடையே உள்ள தொடர்பை விளக்குவதற்காகக் கீழ்க்கண்ட வினைகளை முன்மொழிந்தார். மேற்சொன்ன வினைகள் கேம்ஃபருக்கு உள்ளமைப்பு VII இருந்தாலும் விளக்கப்படும் என்பதைப் பிரெட் உணர்ந்திருந்தார். ஆனாலும் தகுந்த காரணங்களை மேற்கொண்டு உள்ளமைப்பு VII-ஐ ஒதுக்கிவிட்டு உள்ளமைப்பு VI-ஐ பிரெட் வைத்துக்கொண்டார். அயோடினுடன் சேர்த்துக் கேம்ஃபரைக் காய்ச்சி வடிக்கும்பொழுது கார்வக்ரால் (Carvacrol) VIII, கிடைக்கிறது என்ற ஒரு சிறிய உண்மையை வைத்து உள்ளமைப்பு VII-ஐ நிராகரிக்கலாம். இந்த சேர்மம் VI-இலிருந்து உண்டாகுமென்று எதிர்பார்க்கலாமேயொழிய VII-இலிருந்து முடியாது.



VII

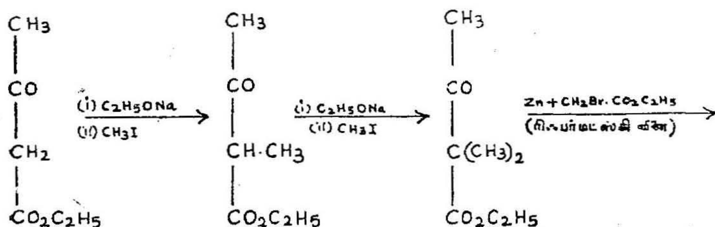


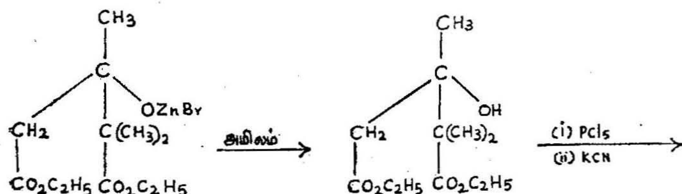
VIII

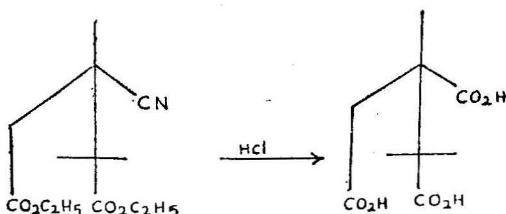
படம் 94-b.

இந்த உண்மைகளின் அடிப்படையில் 1893-ஆம் ஆண்டு கேம்ஃபருக்கு உள்ளமைப்பு VI ஐ பிரெட் முன்மொழிந்தபோது அது குறைமனத்துடன் ஒத்துக்கொள்ளப்பட்டது, ஆனால் 1903-க்குள் கேம்ஃபோரோனிக் அமிலம், கேம்ஃபோரிக் அமிலம், கேம்ஃபர் முதலியவைகள் செயற்கைச் சேர்மப் பொருளாக்கத்தில் தயாரிக்கப்பட்டு பிரெட்டின் அனுமானங்கள் உறுதிச் செய்யப் பட்டன.

(+) கேம்ஃபோரோனிக் அமிலத்தின் தொகுப்பு
(பெர்க்கின் ஜூனியரும் தார்ப்பேவும் 1897)





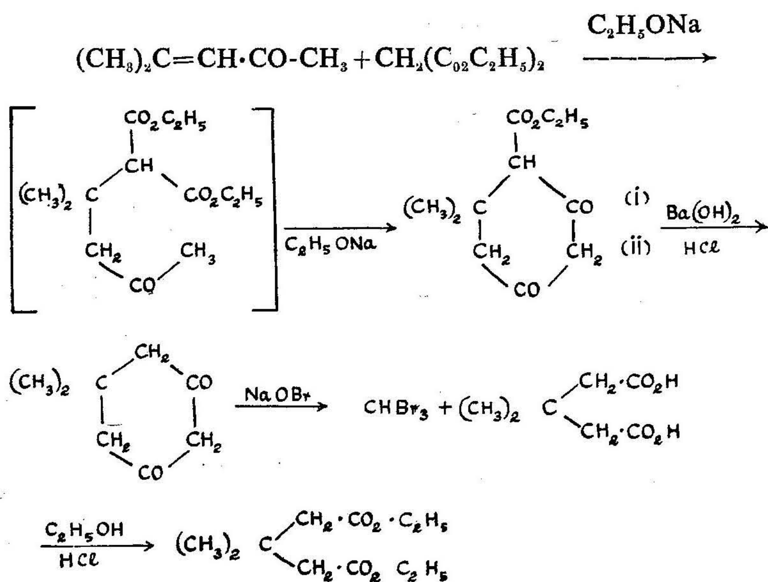


படம் 95.

(±) கேம்ஃபோரிக் அமிலத்தின் தொகுப்பு

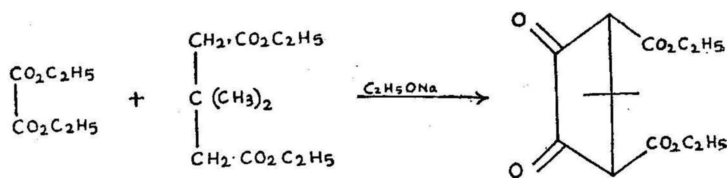
மெஸிட்டில் ஆக்ஸைடுடனும் எத்தில் மெலோனேட்டுடனும் ஆரம்பித்து கோம்ப்பா (Komppa) $\beta:\beta$-டைமெத்தில் குளுடாரிக் எஸ்டரை கீழ்க்கண்ட முறையில் முதலில் தயாரித்தார்.

மைக்கேல் சுருக்குவினையும் தொடர்ந்து டியீக்மன் வினையும் (Dieckmann reaction) நடந்து முதலில் உண்டாகும் வினைபொருள் 6:6 - டைமெத்தில் சைக்ளோஹெக்ஸேன் - 2:4-டையோன் -1- கார்பாக்ஸிலிக் எஸ்டராகும். நீராற்பகுத்துப் பின்னர் சோடியம் ஹைப்போபுரோமைட் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்ததில் $\beta:\beta$–டைமெத்தில் குளுடாரிக் அமிலம் கிடைத்தது.

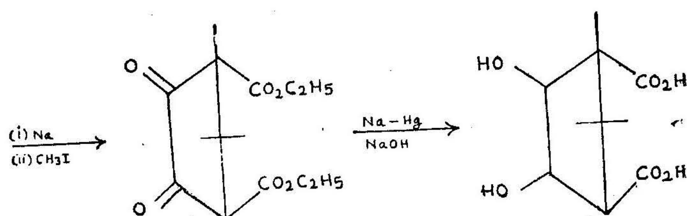


படம் 96.

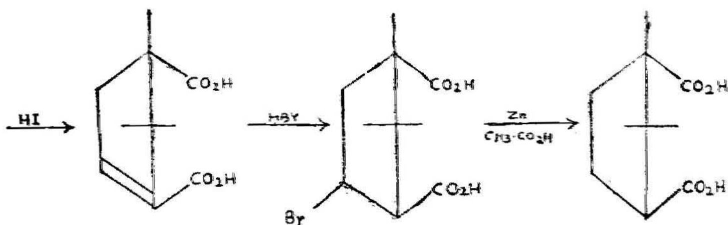
பின்னர் கேம்ஃபோரிக் அமிலத்தைக் கீழ்க்காணும் முறையில் கோம்ப்பா தயாரித்தார்.



படம் 97-a.

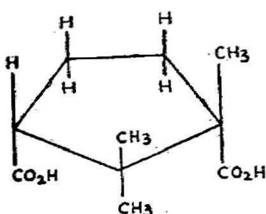


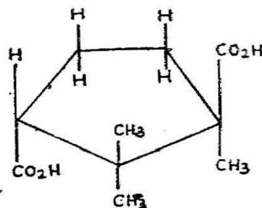
படம் 97-b.



படம் 97-c.

கேம்.:போரிக் அமிலத்திற்குக் கொடுக்கப்பட்டுள்ள உள்ளமைப்பு, ஒருபக்க—, மாறுபக்க — வடிவியல் அமைப்புகளில் இருக்கமுடியும். ஒரு ஐசோமரிலும் சீர்மைக்குத் தேவையான அடிப்படைக் கூறுகள் ஒன்றுகூட இல்லை. எனவே நான்குவித ஒளிசுழற்றும் தன்மையுள்ள அமைப்புகள் இருப்பது சாத்தியமாகிறது. இவை கேம்.:போரிக் அமிலம், ஐசோகேம்.:போரிக் அமிலம் ஆகிய இரண்டின் (±) வடிவங்களைச் சார்ந்தவையாகும். இவை நான்குமே தெரிந்தவைகளாக இருக்கின்றன. கேம்.:-போரிக் அமிலத்தைச் சூடாக்கும்பொழுது நீரிலி கிடைப்பதால் அது ஒருபக்க ஐசோமராகும். இவ்வாறு ஐசோகேம்.:போரிக் அமிலம் வினைபுரியாததால் அது மாறுபக்க ஐசோமராகும்.



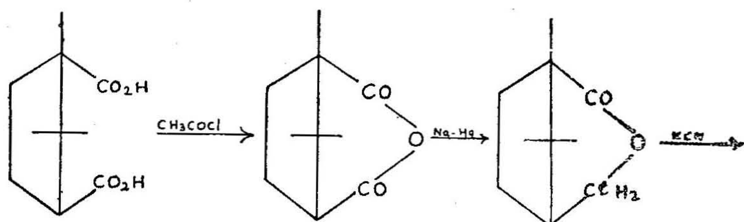


கேம்.:.போரிக் அமிலம் உ. நி. 187°C — ஐசோகேம்.:.போரிக் அமிலம் உ. நி. 171-172°C

படம் 98.

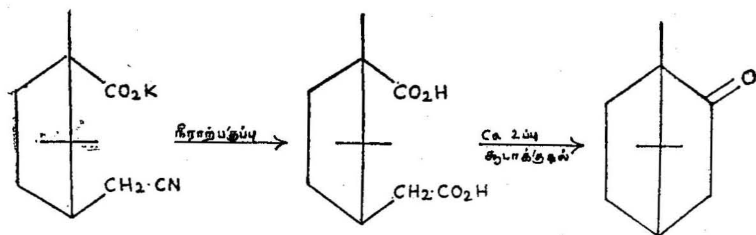
கேம்பரின் தொகுப்பு (Synthesis of Camphor)

ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் கேம்.:பர் தரும் கேம்.:போரிக் அமிலத்தில் ஆரம்பித்துக் கேம்.:பரை ஹாலர் (1896) (Haller) தயாரித்தார். ஆனால் கோம்ப்பா கேம்.:போரிக் அமிலத்தையே பின்னர் செயற்கை முறையில் தயாரித்துவிட்டதால் கேம்.:பரின் செயற்கைச் சேர்மப் பொருளாக்கம் முழுமை பெறுகிறது. மேற்



கேம்.:.போரிக் அமிலம்   கேம்.:.போரிக் நிரிலி   α-கேம்.:.போலைடு

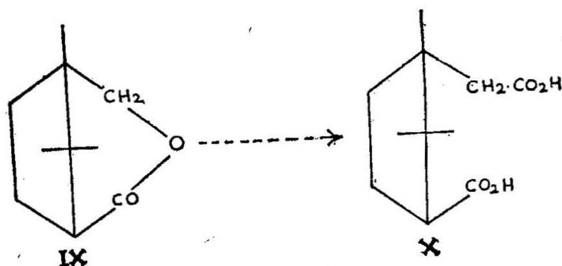
படம் 99-a



ஹோமோ கேம்.:.போரிக் அமிலம்

படம் 99-b.

காட்டிய வினையில் கிடைக்கும் கேம்.:போலைடுக்கு உள்ளமைப்பு IX இருப்பது சாத்தியமாதலால் இதைத் தெளிவானதொரு முறை என்று சொல்லமுடியாது. (உண்மையில் IX β-கேம்.:போலைடுவின் உள்ளமைப்பாகும்) கேம்.:போலைடுக்கு உள்ளமைப்பு IX இருப்பதாக வைத்துக்கொண்டால் கிடைக்கக்கூடிய ஹோமோ-



β-கேம்.:.போலைடு

படம் 100.

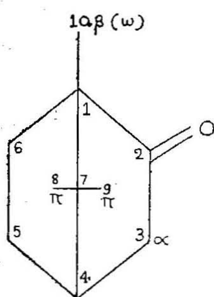
கேம்.:.போரிக் அமிலத்திற்கு உள்ளமைப்பு X-ஆக இருந்து அது கேம்.:.பர் உள்ளமைப்பு VII-உடன் தோன்றுவதைக்காட்டும். ஆனால் இந்த உள்ளமைப்பு கேம்.:.பருக்கு மறுக்கப்பட்டதை முன்னரே கண்டோம்.

கேம்.:.பரின் முப்பரிமாண வேதியியல் (Stereochemistry of Camphor)

கேம்.:.பரில் வேறுபாடான இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் உள்ளன. (கேம்.:.போரிக் அமிலத்திலுள்ள அதே இரண்டு கார்பன் அணுக்கள்) என்றாலும் ஒரே ஜோடி எதிர்வடிவ அமைப்புகள்தான் (enantiomorphs) தெரிந்தவையாக உள்ளன. இது என்ன காரணத்தினுலென்றால் ஒருபக்க-அமைப்பு ஒன்று மட்டும்தான் சாத்தியம்; இரட்டை இருமெத்தில் தொகுதி தாங்கியுள்ள மெத்திலீன் பாலம் மாறுபக்க-இணைப்பில் சைக்ளோ ஹெக்ஸேன் வளையத்துடன் இணைவது முடியாததாகும். எனவே தான் ஒருபக்க-ஐசோமரின் பிம்ப எதிர்வடிவ அமைப்புகள் மட்டும் தெரிந்தவையாக உள்ளன.

கேம்.:.பரின் சில சார்புப்பொருள்கள்

கேம்.:.பரில் உள்ள பதிலிகளின் இருப்பிடங்கள் எண்களாலோ அல்லது கிரேக்க எழுத்துக்களாலோ குறிக்கப்படுகின்றன, இருப்பிடம் 3α என்றும், இருப்பிடம் 10β அல்லது ω என்றும், இருப்பிடம் 8 அல்லது 9π என்றும் குறிக்கப்படுகின்றன. (+) கேம்.:.பரை புரோமினுடன் 100°Cக்குச் சூடாக்கினுல் α-புரோமோ-(+)-கேம்.:.பர் உண்டாகிறது. இது சல்.:.ப்யூரிக் அமிலத்துடன் வெப்பப்படுத்தப்படும்பொழுது α-புரோமோ-(+)-கேம்.:.பர்-π-சல்.:.போனிக் அமிலமாக மாற்றமுறுகிறது. இந்த சல்.:.போனிக் அமிலம் ஒடுக்கல் வினையில் (+)-கேம்.:.பர்-π-சல்.:.போனிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



படம் 101.

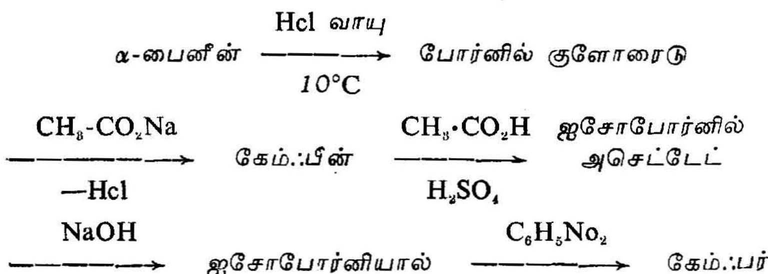
புகையும் (fuming) சல்.:.ப்யூரிக் அமிலத்துடன் கேம்.:.பரை சல்.:.போனிக் ஏற்றம் செய்தும் (±) கேம்.:.பர்-π-சல்.:.போனிக் அமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது. இந்த நிலைமையில் (+)கேம்.:.பர் இடவலம்புரி சமநிலையடைகிறது. (racemisation) மாருக (+)-கேம்.:.பரை சல்.:.ப்யூரிக் அமிலமுள்ள அசெட்டிக் நீரிலிக் கரைசலுடன் சல்.:.போனிக் ஏற்றம் அடையச் செய்தால் (+) கேம்.:.பர்-β-சல்.:.போனிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

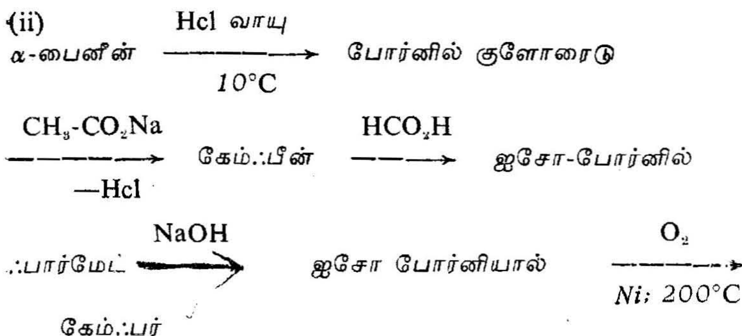
இந்தப் பல்வேறுபட்ட (+)-கேம்ஃபர்-சல்ஃபோனிக் அமிலங்கள் ஒளிசுழற்றும் தன்மையுடைய காரங்களின் சுழிமாய்க் கலவையைப் பிரித்தெடுக்கச் சிறந்த வினைப்பான்களாகப் பயன் படுகின்றன.

கேம்ஃபரை வியாபாரமுறையில் தயாரித்தல்

செயற்கை முறை கேம்ஃபர் வழக்கமாக அதன் சுழிமாய் கலவை வடிவில் தயாரிக்கப்படுகிறது. α–பைனீன்தான் ஆரம்பப் பொருளாகும். வேக்னர்-மீர்வின் அமைப்புமாற்றங்களின் மூலமாக α-பைனீனிலிருந்து கேம்ஃபர் உண்டாகிறது.

(i) **பண்டைய முறை**

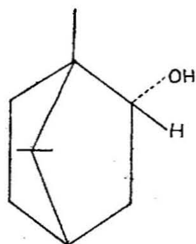


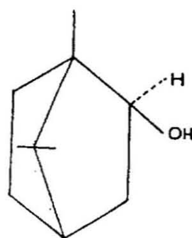


போர்னியால்கள், $C_{10}H_{18}O$. (Borneols)

மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{10}H_{18}O$ உடைய இரண்டு முப்பரிமாண அமைப்புச்சேர்மங்கள் உள்ளன. இவையிரண்டும் போர்னியாலேயும், ஐசோபோர்னியாலேயும் குறிக்கின்றன. இரண்டினுடைய (+)-,(—)—, ஆகிய இரண்டு அமைப்புகளும் தெரிந்தவையாக உள்ளன. எசன்ஸ் எண்ணெய்களில் போர்னியால்கள்

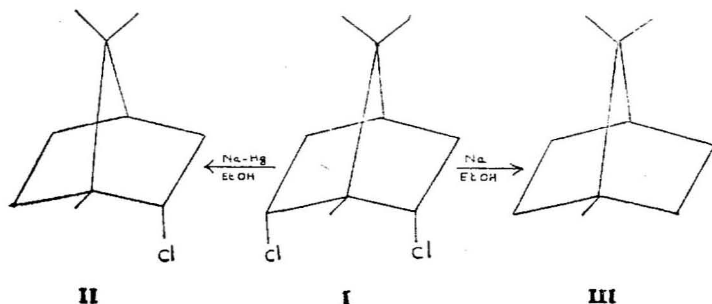
உள்ளன. ஆனால் ஐசோபோர்னியால்கள் ஒரே எசன்ஸ் எண்ணெயிலிருந்துதான் தனிப்படுத்தப்பட்டுள்ளன. போர்னியாலும் ஐசோபோர்னியாலும் ஈரிணைய ஆல்கஹால்களாகும். இரட்டை இருமெத்தில்உள்ள இணைப்பு சைக்ளோஹெக்ஸேன் வளையத்தின் தளத்திற்கு மேற்புறமாகவும் ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி தளத்தின் கீழ்ப்பக்கமாகவும் உள்ள உள் உருவ அமைப்பு (Endo configuration) போர்னியாலுக்கு இருப்பதாகக் காட்டும் சான்று முடிவானதாகக் தோன்றுகிறது, ஐசோபோர்னியாலுக்கு வெளி உருவ அமைப்பு (Exo configuration) உள்ளது. இதில் அந்த இணைப்பு ஹைட்ராக்ஸில் தொகுதி ஆகிய இரண்டுமே சைக்ளோஹெக்சேன் தளத்திற்கு மேற்புறமாக உள்ளன.





படம் 102.

க்வார்ட்டும் பணியாளரும் (Kwart et. al.) போர்னில் குளோரைடின் உருவஅமைப்பிற்கான நேரடிச் சான்றைக் கண்டறிந்தனர், க்வார்ட்டினால் உள்ளமைப்பு நிச்சயிக்கப்பட்ட போர்னில் டைகுளோரைடு (I) சோடியம் ரசக்கலவையும்



படம் 103.

எத்தனுலும் கொண்டு ஒடுக்கப்படும் பொழுது போர்னில் குளோரைடாகவும், (II) சோடியமும் எத்தனுலும் கொண்டு ஒடுக்கப்படும் பொழுது கேம்.:பேஞகவும் (III) மாற்றமுறுகிறது.

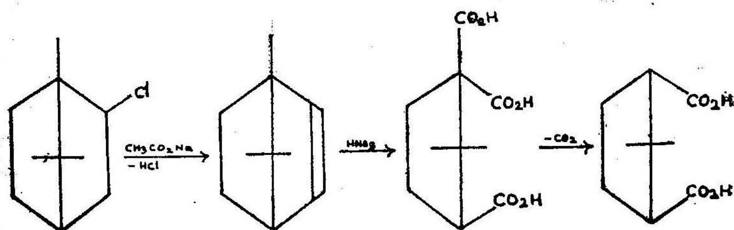
கேம்.:பரை ஒடுக்கும்பொழுது போர்னியாலும் ஐசோபோர்னியானியாலும் உண்டாகின்றன. இரண்டு சேர்மங்களும் உண்டாகும் அளவுகளின் விகிதம், பயன்படுத்தப்படும் ஒடுக்கிகளின் தன்மையைப் பொருத்துள்ளது. உதாரணமாக மின்னுற் பகுப்பில் ஒடுக்கிஞல் பெருமளவில் போர்னியால் உண்டாகிறது. ஆஞல் பிளாட்டினம் விணைவேகமாற்றியாக இருந்து ஹைட்ரஜனேற்றமுறும்பொழுது பெருமளவில் ஐசோபோர்னியால் உண்டாகிறது. மீர்வீன் போன்டார்.:ப்–வெர்லி ஒடுக்கல் வினையில் (Meerwein-Ponndorf-Verley reduction) பயன்படும் அலுமினியம் ஐசோப்ரோப்பாக்ஸைடைக் கொண்டு ஒடுக்கிஞலும் பெருமளவில் ஐசோபோர்னியால் உண்டாகிறது பாஸ்.:பரஸ் பென்ட்டாகுளோரைடுடன் போர்னியால் வினைபுரியும்பொழுது போர்னில் குளோரைடும் ஐசோபோர்னில் குளோரைடும் உள்ள ஒரு கலவையைக்கொடுக்கிறது போர்னியாலும் ஐசோபோர்னியாலும் நீர்நீக்க வினையில் கேம்.:பேஞக மாற்றமடைகின்றன. என்ருலும் போர்னியாலைவிட ஐசோபோர்னியாலில் எளிதில் நீர்நீக்கம் நிகழ்கிறது. இரண்டு ஆல்கஹால்களும் கேம்.:பராக ஆக்ஸிஜனேற்றமுறுகின்றன. எனினும் தாமிரம் வினைவேகமாற்றியாக இருக்கும்பொழுது போர்னியாலை ஹைட்ரஜன் நீக்கம்பெறச் செய்து கேம்.:பராக மாற்றலாம். ஐசோபோர்னியாலை இவ்விதம் மாற்றமுறச் செய்ய இயலாது.

கேம்.:பீனும் போர்னிலீனும் (Camphene and Bornylene)

கேம்.:பீன் $C_{10}H_{16}$ உ. நி. *51-52°C*

இயற்கையில் இது (+) – (—) –(±) – ஆகிய மூன்று அமைப்புகளிலும் காணப்படுகிறது. சோடியம் அசெட்டேட்டின் உதவியால் போர்னில் குளோரைடையும் ஐசோபோர்னில் குளோரைடையும் ஒரு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூலக்கூறு நீக்கம் பெறச் செய்தோ அல்லது போர்னியால்களை பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்.:பேட்டுடன் சூடாக்கி நீர்நீக்கம் பெறச்செய்தோ கேம்.:பீனைத் தயாரிக்கலாம். இந்தத் தயாரிப்புகள் கேம்.:பீனில் ஓர் இரட்டைப்பிணைப்பு இருப்பதை விளக்குகின்றன. ஒரு மூலக்கூறு புரோமின் அல்லது ஒரு மூலக்கூறு ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் கேம்.:பீன் சேர்க்கைவினையில் ஈடுபடுகிறது என்ற உண்மை இக்கூற்றுக்கு ஆதரவாக உள்ளது. நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலம் கொண்டு செய்யப்படும் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில்

கார்பாக்ஸி அபோகேம்.:.போரிக் அமிலம் $C_{10}H_{14}O_6$, அபோகேம்.:.போரிக் அமிலம் $C_9H_{14}O_4$ ஆகியவற்றைக் கேம்.:.பீன் கொடுக்கிறது. முதலில் சொல்லப்பட்ட கார்பாக்ஸி அபோகேம்.:.போரிக் அமிலம் கேம்.:.பீனிலுள்ள அதேஅளவுள்ள கார்பன் அணுக்களைக் கொண்டிருப்பதால் கேம்.:.பீனில் உள்ள இரட்டைப்பிணைப்பு ஒரு வளையத்துள் இருக்கவேண்டுமென்பது தெளிவாகிறது. கார்பாக்ஸி அபோகேம்.:.போரிக் அமிலத்தை அதன் உருகுநிலைக்கு மேல் சூடாக்கும்பொழுது அது அபோகேம்.:.போரிக் அமிலமாக மாறுகின்றது. இந்த உண்மை கார்பாக்ஸி அபோகேம்.:.போரிக் அமிலத்தில் இரண்டு கார்பாக்ஸில் தொகுதிகளும் ஒரே கார்பன் அணுவில் இணைக்கப்பட்டுள்ளன என்பதைக் காட்டுகிறது. இந்த உண்மைகள் கேம்.:.பீனுக்கு உள்ளமைப்பு I கொடுத்து விளக்கப்பட்டன. அபோகேம்.:.போரிக் அமிலத்திற்குக் கொடுக்கப்



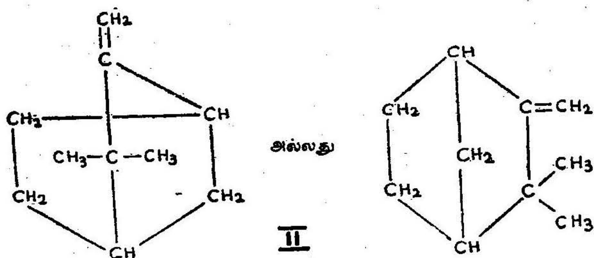
போர்னில் குளோரைடு | கேம்.:.பீன் I | கார்பாக்ஸி-அபோகேம்.:.போரிக் அமிலம் | அபோ-கேம்.:.போரிக் அமிலம்

படம் 104.

பட்ட இந்த உள்ளமைப்பு பின்னர் அதன் தொகுப்பு முறையில் நிரூபிக்கப்பட்டது.

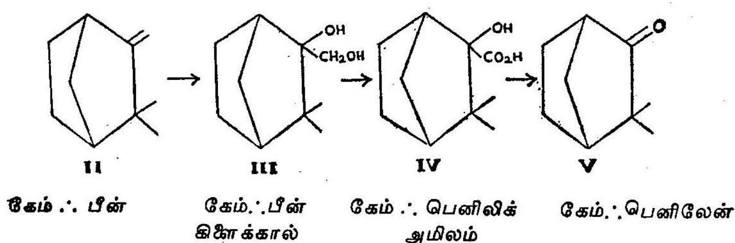
எனினும் கேம்.:.பீனுக்கு அளிக்கப்பட்ட இந்த உள்ளமைப்பை வேக்னர் அங்கீகரிக்கவில்லை. கேம்.:.பீன், நீர்த்த பெர்மாங்கனேட் கொண்டு செய்யப்பட்டு ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் கேம்.:.பீன் கிளைக்காலைக் $C_{10}H_{16}(OH)_2$ கொடுக்கிறது. இந்த கிளைக்கால் ஒரு நிறைவுற்ற சேர்மமானதால் கேம்.:.பீன் ஓர் இருவளைய சேர்மமாகும். கேம்.:.பீன் கிளைக்காலை மேலும் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்து கேம்.:.பீனிக் அமிலம் $C_{10}H_{16}O_4$, (Camphenic acid) (ஈர் உப்பு மூலத்திறனுள்ள அமிலம்), கேம்.:.பெனிலிக் அமிலம் $C_{10}H_{16}O_3$, (Camphenylic acid), (ஹைட்ராக்ஸி ஓர் உப்பு

மூலத்திறனுள்ள அமிலம்) முதலியவற்றை வேக்னர் தயாரித்தார். கேம்.:பெனிலிக் அமிலம் லெட் டையாக்ஸைடு கொண்டு செய்யப் படும் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் கேம்.:பெனிலோன் $C_9H_{14}O$, என்ற கீட்டோனைக் கொடுக்கிறது. கேம்.:பீனுக்கு உள்ளமைப்பு I இருந்திருக்கமானால் இந்த விளைபொருள்கள் உண்டாவதை விளக்குவது கடினமென வேக்னர் சொன்னார். எனவே போர்னி-யால்களும், போர்னில் குளோரைடுகளும் அமைப்புமாற்றமுற்று கேம்.:பீனாக மாறுகின்றன என்ற கருத்தை வெளியிட்டுக் கேம்.:-பீனுக்கு உள்ளமைப்பு II-ஐ வேக்னர் கொடுத்தார். இந்த வாய்



படம் 105.

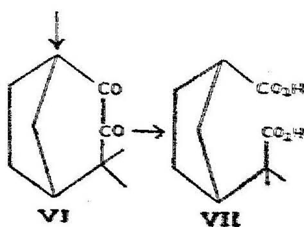
பாட்டின் உதவியால் கேம்.:பீன் கிளைக்கால், கேம்.:பெனிலிக் அமிலம், கேம்.:பெனிலோன் முதலியவை உண்டாவதைப் பின் வருமாறு விளக்கலாம்.



படம் 106-a.

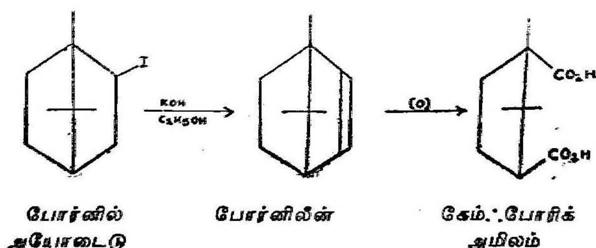
III, IV, V முதலியவைகள் தோன்றுவதை விளக்குவது எளிதாக இருந்தாலும் VII உண்டாவதை விளக்குதல் கடினமான தாக இருந்தது. பின்வந்த உதவியாளர்கள் கார்போகேம்.:பெனி-லோன் VI-இன் மூலமாகச் சேர்மம் VII உண்டாகிறது என்ற கருத்தைத் தெரிவித்தனர். கேம்.:பீனுக்கு உள்ளமைப்பு II-ஐக்

கொடுப்பதிலுள்ள மற்றொரு சிரமம் என்னவென்றால், நைட்ரிக் அமிலம் கொண்டு கேம்.:பீனை ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்யும்பொழுது அபோகேம்.:போரிக் அமிலம் உண்டாவதை இது விளக்குவதில்லை. வேக்னரின் அமைப்புமாற்றம் நிகழ்வதாக முன்மொழிந்து அபோ-கேம்.:போரிக் அமிலம் உண்டாகிறதென்ற கருத்தைக் கோம்ப்பா வெளியிட்டார்.

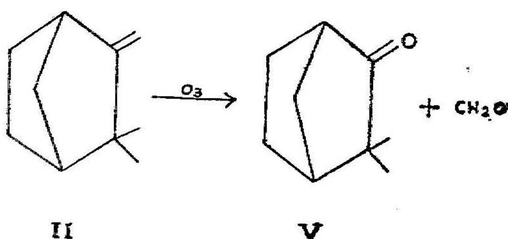


படம் 106-b.

எத்தனலில் கரைந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் போர்னில் அயோடைடை 170°C வெப்பநிலையில் சேர்க்கும் பொழுது போர்னிலீன் $C_{10}H_{16}$, (உ. நி. 98°C) உண்டாகிறதென்ற உண்மை கேம்.:பீனுக்கு உள்ளமைப்பு II-ஐக் கொடுத்ததற்கு ஆதரவாக இருக்கிறது (வேக்னரும் உதவியாளரும் 1899). பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுடன் போர்னிலீன் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து கேம்.:போரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. போர்னிலீனுக்கு உள்ளமைப்பு I இருப்பது இதனால் உணரப்படுகிறது. இந்த உள்ளமைப்பு முதலில் கேம்.:பீனுக்கு

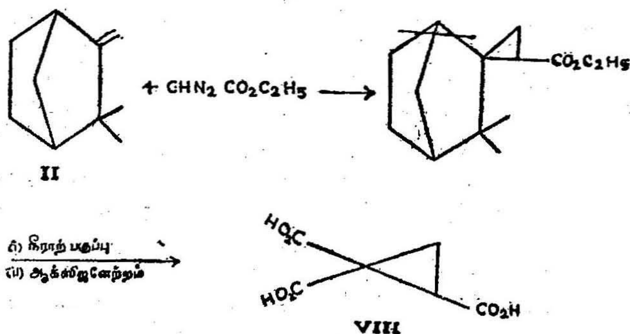


படம் 107.



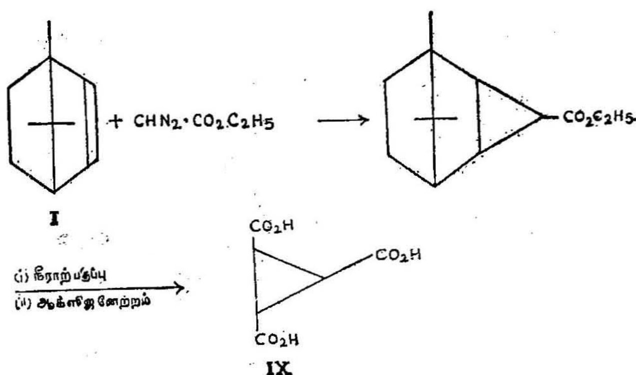
படம் 108.

அளிக்கப்பட்டதாகும். போர்னிலீன் உண்டாவதில் எந்தவித அமைப்புமாற்றமும் நிகழ்வதில்லே. ஓஸோன் பகுப்பாய்வில் கேம்ஃபெனிலோனேயும் ஃபார்மால்டிஹைடையும் கேம்ஃபீன் கொடுக்கிறது. இந்த விளேபொருள்கள் உண்டாவது வேக்னரால் கேம்ஃபீனுக்கு அளிக்கப்பட்ட வாய்பாட்டிற்குச் சரியாக அமைந்துள்ளது. புக்னர் (Buchner) முதலியோர் செய்த பணி கேம்ஃபீனுக்கு அளிக்கப்பட்ட உள்ளமைப்பிற்கு மேலும் ஆதரவாக அமைந்தது. கேம்ஃபீன் டையஸோ அசெட்டிக் எஸ்டருடன் வினே புரிவதை இவர்கள் கண்டனர். இந்த வினையில் கிடைத்த வினே



படம் 109.

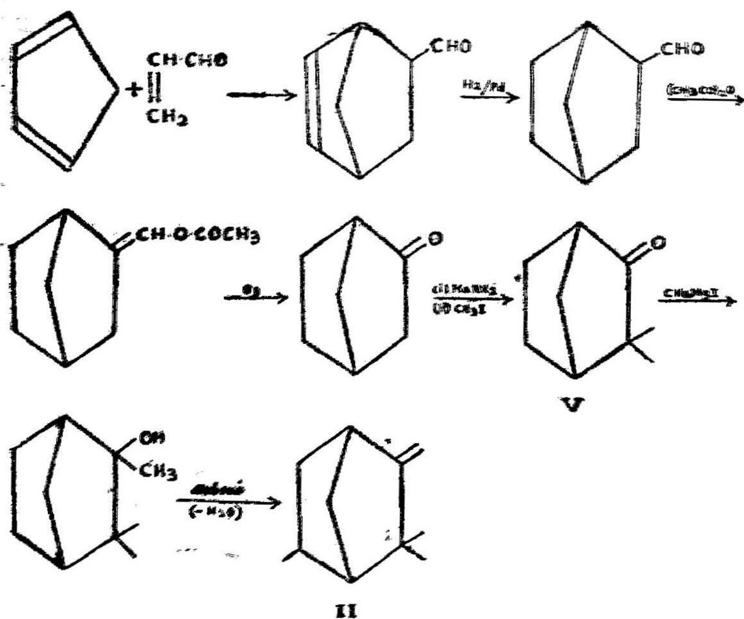
பொருளே நீராற்பகுத்துப் பின்னர் ஆக்ஸிஜனேற்றமுறச் செய்தால் சைக்ளோப்ரோப்பேன்- 1 : 1 : 2-ட்ரைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் VIII, உண்டாவதைச் சுட்டிக்காட்டினர். உள்ளமைப்பு



படம் 110.

II-இலிருந்து VIII-ஐ எதிர்பார்க்கலாம். ஆனால் I-இலிருந்து முடியாது; சைக்ளோப்ரோப்பேன் - 1 : 2 : 3-ட்ரைகார்பாக்ஸிலிக் அமிலம் IX-ஐத்தான் உள்ளமைப்பு I (போர்னிலீன்) கொடுக்கும்.

தொகுப்புமுறையில் கேம்:ஃபீனிக் அமிலத்தை (VII) லிப் (Lipp) தயாரித்து, அதற்கு வேக்னரால் அளிக்கப்பட்ட உள்ளமைப்பு இருப்பதையும் காட்டினர். இறுதியாக டீல்ஸ் (Diels), ஆல்டர் (Alder) ஆகியோரால் கேம்:ஃபீன் தொகுப்பு முறையில் பின்வருமாறு தயாரிக்கப்பட்டது.



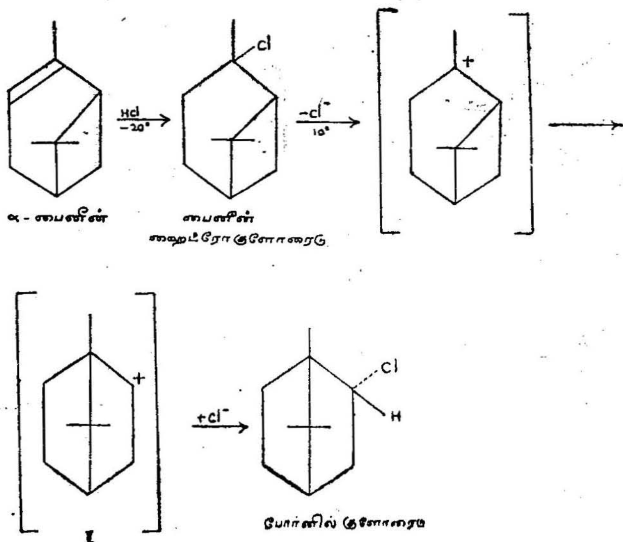
படம் 111.

வேக்னர் - மீர்வின் அமைப்புமாற்றங்கள் (Wagner - Meerwein - rearrangement)

போர்னியாலிலிருந்தும் போர்னில் குளோரைடுகளிலிருந்தும் கேம்:ஃபீன் உண்டாவதை விளக்குவதற்கு ஓர் அமைப்பு மாற்றத்தை வேக்னர் முன்மொழிந்தார் எனக் கண்டோம். α-பைனீன், போர்னில் குளோரைடாக மாற்றமுறும்போது ஓர் அமைப்புமாற்றம் நிகழ்வதையும் வேக்னர் உணர்ந்தார். டெர்பீன் பிரிவில் நிகழும் அமைப்புமாற்றங்களின் தேர்வாராய்வுகளை

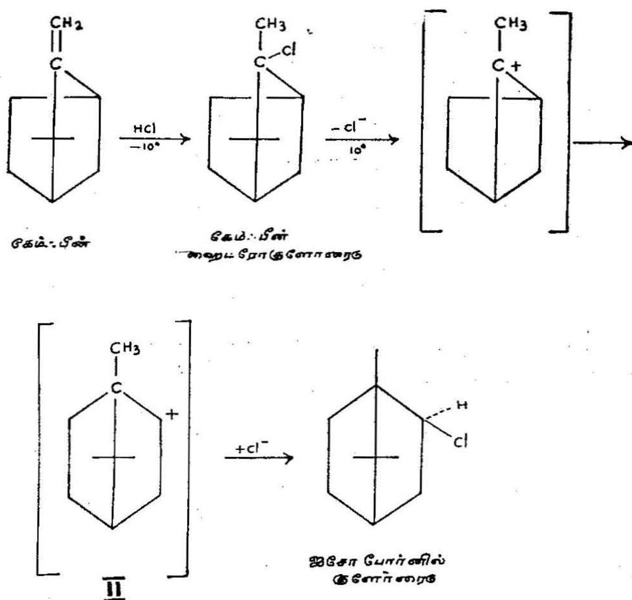
(Investigations) மீர்வீனும் உடன்உதவியாளரும் நிறைவேற்றினர். உதாரணமாக α-பைனீனின் ஈத்தர் கரைசலுடன் ஹைட்ரஜன் குளோரைடை —20°Cஇல் சேர்த்தால் கிடைக்கும் விளைபொருள் பைனீன் ஹைட்ரோகுளோரைடாகும். நிலையற்ற இச்சேர்மத்தின் வெப்பநிலையை 10°C க்கு உயர்த்தினுல் பைனீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு அமைப்புமாற்றமுற்று போர்னில் குளோரைடாகிறது. இருவளைய மாஞேடெர்பீன்களில் நிகழும் இம்மாதிரியான அமைப்புமாற்றங்கள் வேக்னர்-மீர்வின் அமைப்புமாற்றங்கள் என அறியப்படுகின்றன. ஒரு கார்போனியம் அயனி உண்டாவதின் மூலம் இந்த அமைப்புமாற்றங்கள் நிகழ்வதாக நம்பப் படுகின்றன என்ருலும் இந்த அயனி தனித்து இருக்கிறதா என்பது சந்தேகத்திற்குரியது. அமைப்புமாற்றத்தின் கொள்ளிட நிகழ்வு (Steric course) இந்தப் பிரச்சினையை மேலும் சிக்கலடையச் செய்கிறது. உதாரணத்திற்கு ஒரு வால்டன் புரிமாற்றம் (Walden inversion) நிகழ்கிறதா இல்லையா என்பனவற்றைச் சொல்லலாம். வேக்னர் - மீர்வீன் அமைப்பு மாற்றங்களைக் கொண்டு செயல்படும் பல்வேறுபட்ட இயங்குமுறைகளின் சுருக்கங்களைக் கீழே காணலாம். கொடுக்கப்பட்டுள்ள இயங்குமுறை, விட்மோர் இயங்குமுறையின் (Whitmore Mechanism) ஒரு தனிமுறை நிகழ்ச்சி என்பது குறிப்பிடத்தக்கது.

(i) போர்னில் குளோரைடாக α-பைனீன் மாற்றமுறுதல்



படம் 112.

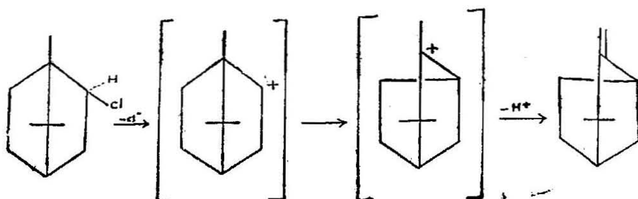
(ii) ஐசோபோர்னில் குளோரைடாக கேம்∴பீன் மாற்றமுறுதல்



படம் 113.

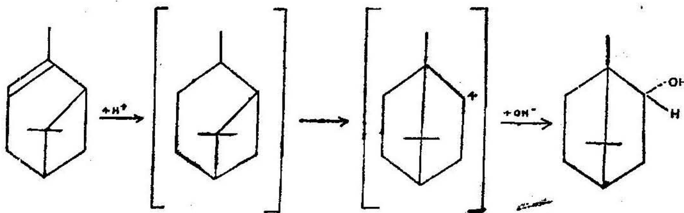
உதாரணம் (i) இல் உள்ள கார்போனியம் அயனி I-ம், உதாரணம் (ii) இல் காட்டப்பட்டுள்ள கார்போனியம் அயனி II-ம் முற்றிலும் ஒத்திருக்கிறுற்போலத் தோன்றினலும் முன்னது போர்னில் குளோரைடையும் பின்னது ஐசோபோர்னில் குளோரைடையும் கொடுப்பதைக் கவனிக்கவும். இதற்கான காரணம் தெளிவானதாக இல்லை.

(iii) ஐசோபோர்னில் குளோரைடில் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு நீக்கம் (Dehydrohalogenation) நிகழ்ந்து கேம்∴பீனுக மாறுதல்



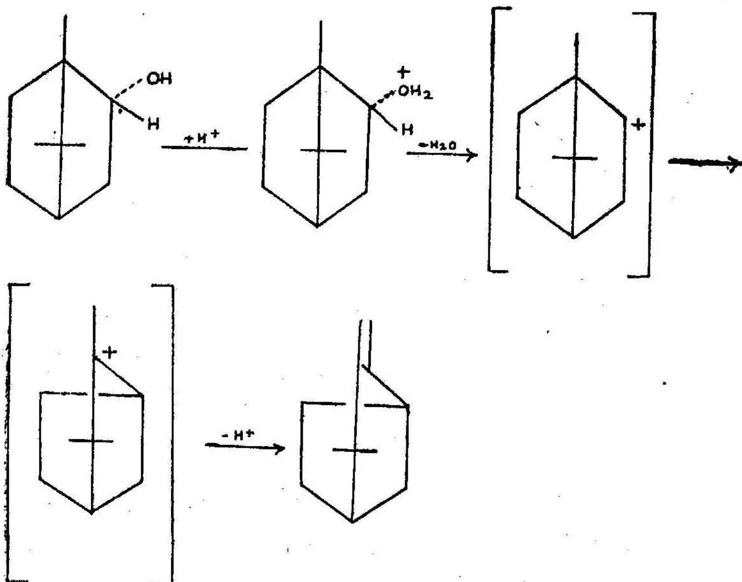
படம் 114.

(iv) α-பைனீன் நீரேற்றத்தில் போர்னியாலாக மாறுதல் (அமிலங்களுடன் வினைபுரிந்து)



படம் 115.

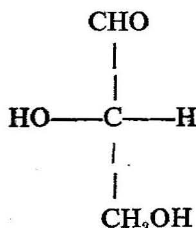
(v) போர்னியால் நீர்நீக்கத்தில் கேம்ஃபீனாக மாறுதல் (அமிலங்களுடன் வினைபுரிந்து)



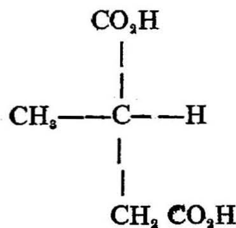
படம் 116,

டெர்பீன்களின் உருவஅமைப்புகளைத் தொடர்புபடுத்துதல்

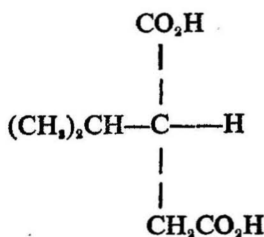
அரை அளவான சுழிமாய்ச் சேர்மங்களில் ஃபிரெட்கா (Fredga) *செய்த பணியால் இது சாத்தியமாக்கப்பட்டது. பின்வரும் உருவஅமைப்புகளை அவர் நிலைநாட்டினார்.*



L-கிளிசரால்டிஹைடு



L (—)-மெத்தில் சக்ஸினிக் அமிலம்



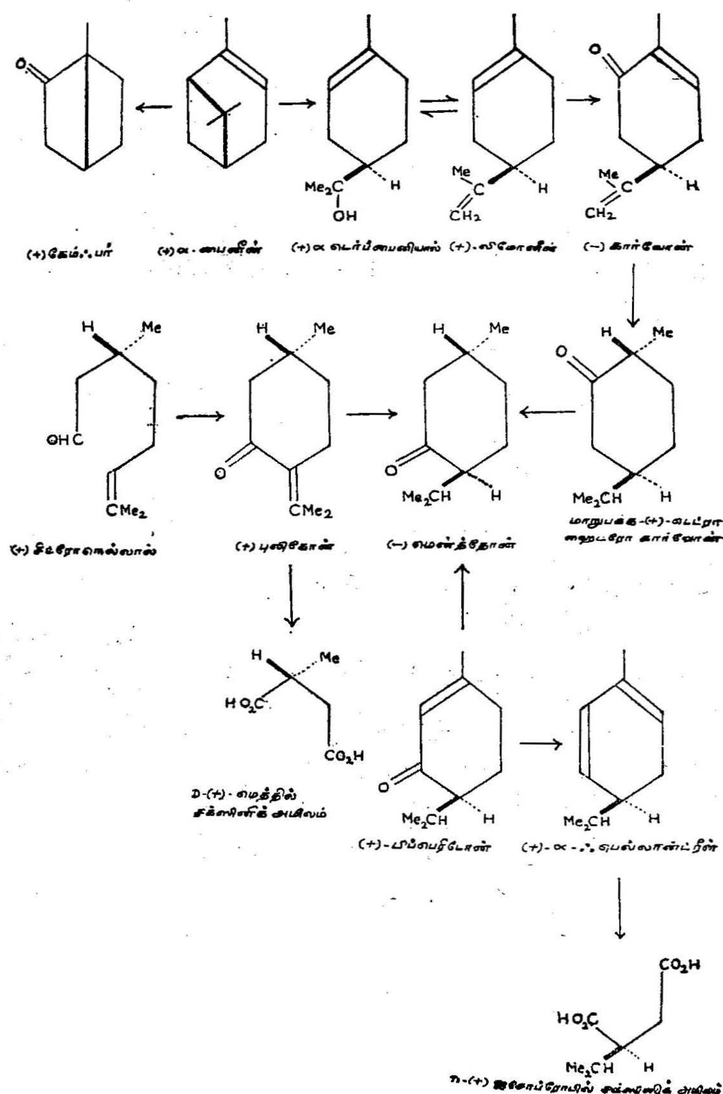
L (—)-ஐசோப்ரோப்பில் சக்ஸினிக் அமிலம்

நிலையிறக்க (degradation) ஆக்ஸிஜனேற்றங்கள், அமைப்பு மாற்றங்கள் ஆகியவற்றின் மூலம் கிடைத்த இடைத்தொடர்புகளை மேற்சொன்ன உருவஅமைப்புகளுடன் ஒன்றுசேர்த்து ஒரு வளைய-இருவளைய—,டெர்பீன்களின் உருவஅமைப்புகளை L-கிளிசரால்டிஹைடின் உருவஅமைப்புகளுடன் தொடர்புபடுத்துவது சாத்தியமாகிறது. உதாரணமாக, படம் 117.

ஃபென்ச்சோனும் அதன் சார்புப்பொருள்களும்

இத்தொகுதியில் மிகவும் முக்கியமான, இயற்கையில் காணப்படும் டெர்பீன் ஃபென்ச்சோன் ஆகும். இது சதகுப்பை எண்ணெயில் (Oil of fennel) காணப்படுகிறது. இது கொதிநிலை 192°—193°C உள்ள ஒரு திரவமாகும். இது ஒளிசுழற்றும் தன்மை வாய்ந்தது. இரண்டு ஆடி எதிர்வடிவ அமைப்புகளும் இயற்கையில் காணப்படுகின்றன.

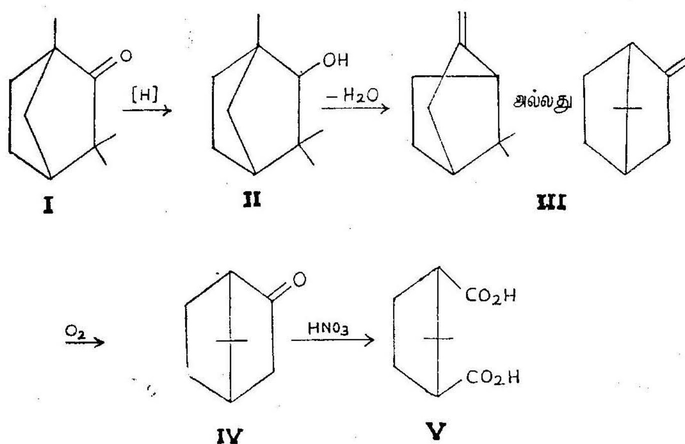
ஃபென்ச்சோனின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{10}H_{16}O$ ஆகும், இது வேதிவினைகளில் ஒரு கீட்டோனாக நடந்துகொள்கிறது. சோடியமும் எத்தனாலும் கொண்டு ஃபென்ச்சோனை (I) ஒடுக்கினால் ஃபென்ச்சில் ஆல்கஹால், $C_{10}H_{18}O$ (II) உண்டாகிறது. இந்த ஆல்கஹால், அமிலங்களின் உதவியால் செய்யப்படும் நீர்நீக்கத்தில் α-ஃபென்ச்சீனைக் $C_{10}H_{16}$, (III) கொடுக்கிறது.



படம் 117.

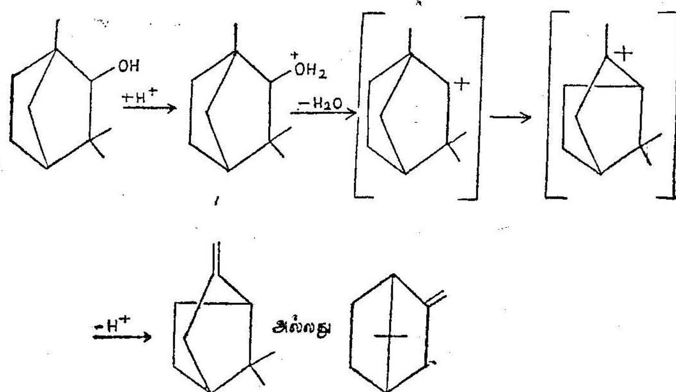
α-ஃபென்ச்சீன் ஓஸோன் பகுப்பில் α-ஃபென்ச்சோ கேம்ஃபோ ரோனாக $C_9H_{14}O$ IV, மாற்றமடைகிறது. இது IV, நைட்ரிக் அமிலம் கொண்டு செய்யப்படும் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தில் அபோ-

கேம்ஃபோரிக் அமிலம்(V) என்ற ஏற்கெனவே தெரிந்த உள்ளமைப்புள்ள ஒரு சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இப்பணி, வல்லாக் மற்றும் உதவியாளரால் ஏற்கெனவே மேற்கொள்ளப்பட்டிருந்தாலும் ஃபென்ச்சோனுக்குச் சரியான உள்ளமைப்பை செம்லர்



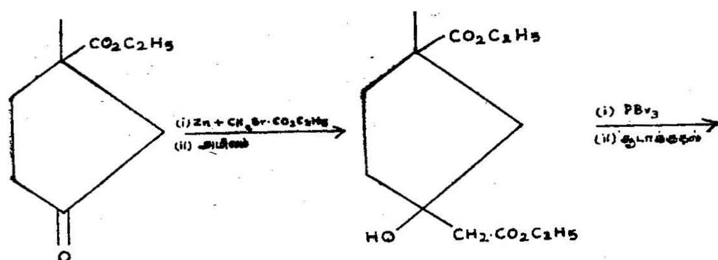
படம் 118.

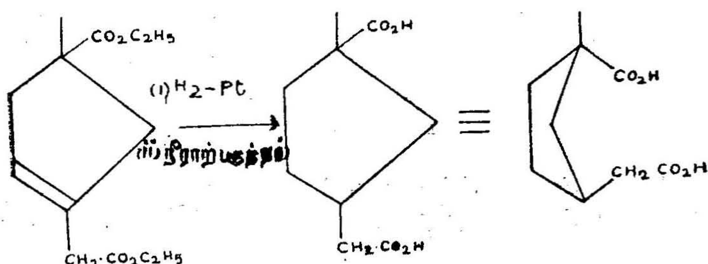
(Semmler) தான் முதலில் கொடுத்தார், மேற்சொன்ன வேதி விளைகளைப் பின்வருமாறு முறைப்படுத்திக் காட்டலாம். ஃபென்ச்-

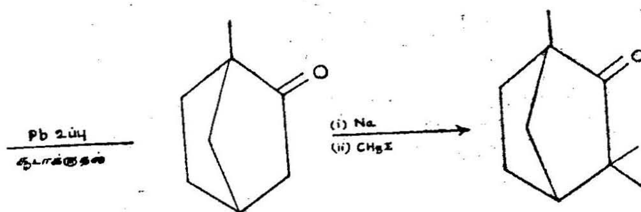


படம் 119.

சில் ஆல்கஹால் (II) நீர்நீக்கமுற்று α-ஃபென்ச்சீனை (III) மாற்ற முறுவது வேக்னர்-மீர்வீன் அமைப்புமாற்றத்துடன் நிகழ்கிறது என்பது கவனத்திற்குரியது. எனவே இந்த வேதிவினைக்கான இயங்குமுறையைக் கீழே கூறியபடி எழுதலாம். ஃபென்ச்சோனின் உள்ளமைப்பு அதன் செயற்கைச் சேர்மப் பொருளாக்கத்தினால் உறுதி செய்யப்பட்டது.





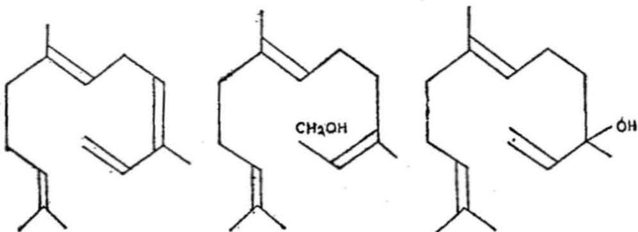


படம் 120.

5. செஸ்க்வி டெர்பீன்கள்

(SESQUI TERPENES)

முதல்வகை : வளையமற்ற செஸ்க்வி டெர்பீன்கள்



α-ஃபார்னெசீன் (α-Farnesene) *ஃபார்னெசால்* (Farnesol) ± - நெரோலிடால் (±-Nerolidol)

படம் 121.

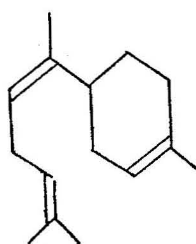
செம்மஞ்சள் மலர்த் தைலத்தில் (Oil of Neroli) *(+)*-நெரோலிடால் காணப்படுகிறது. இது ஓர் ஈரிணைய ஆல்கஹால் ஆகும். 'அம்பரட்டே' (Ambrette) விதைகளில் ஃபார்னெசால் காணப்படுகிறது. இது ஓர் ஓரிணைய ஆல்கஹாலாகும்.

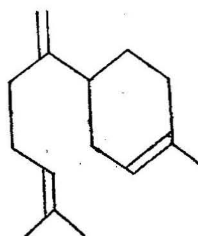
இவைகள் நறுமணத் தைலங்கள் தயாரிக்கப்பயன்படுகின்றன.

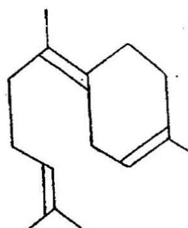
இரண்டாம் வகை : ஒரு வளைய செக்ஸ்வி டெர்பீன்கள்

1. பிஸாபோலீன் (Bisabolene), $C_{15}H_{24}$

இது மூன்று ஐசோமெரிக் அமைப்புகளில் உள்ளது. இவை பல்வகைப்பட்ட எசன்ஸ் எண்ணெய்களில் காணப்படுகின்றன.



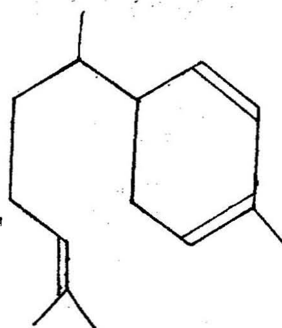




α-பிஸாபோலீன் β-பிஸாபோலீன் γ-பிஸாபோலீன்

படம் 122.

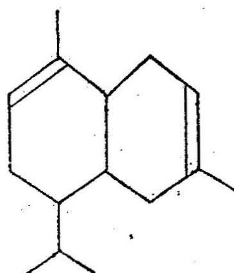
2. ஜிஞ்ஜிபெரீன் (Zingiberene) $C_{15}H_{24}$ இதன் (—) அமைப்பு



படம் 123.

இஞ்சிக்கிழங்கு எண்ணெயில் காணப்படுகிறது.

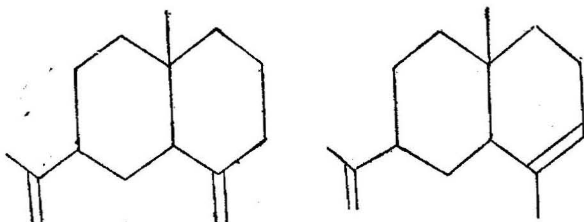
மூன்றும் வகை : இருவளைய செக்ஸ்வி டெர்பீன்கள்



படம் 124.

1. கெடினீன் (Cadinene) $C_{15}H_{24}$ உணவிற்கும் மருந்திற்கும் பயன்படும் மிளகுச்செடி வகையின் காய்களில் உள்ள எண்ணெயில் (Oil of cubebs) கெடினீனின் (—) அமைப்பு காணப்படுகிறது,

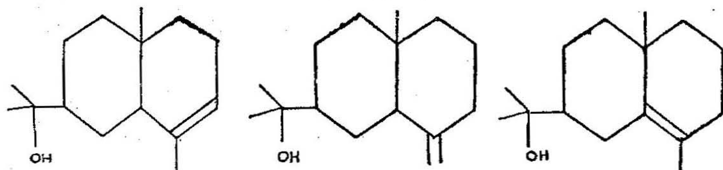
2. செலினீன்கள் (Selinenes) $C_{15}H_{24}$



β-செலினீன்   படம் 125.   α-செலினீன்

சமையலுக்குப் பயன்படும் ஒருவகைக் கிழங்கின் எண்ணெயில் (Celery oil) β-செலினீன் காணப்படுகிறது. α-செலினீன் ஒரு செயற்கைச் சேர்மமாகும்.

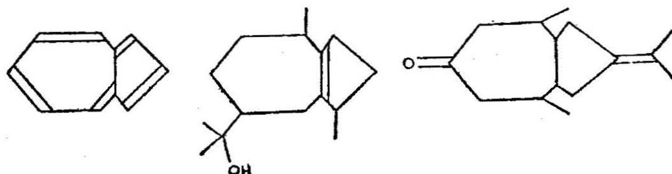
3. யூடெஸ்மால் (Eudesmol), $C_{15}H_{26}O$



α-யூடெஸ்மால்   β-யூடெஸ்மால்   γ-யூடெஸ்மால்

படம் 126.

யூடெஸ்மாலின் α-, β-அமைப்புகள் யூகலிப்டஸ் எண்ணெயில் காணப்படுகின்றன. γ-ஐசோமர் ஒரு செயற்கைச் சேர்மமாகும்.



அஸுலீன்   குவாயால் (Guaiol)   வெட்டிவோன்

படம் 127-a,

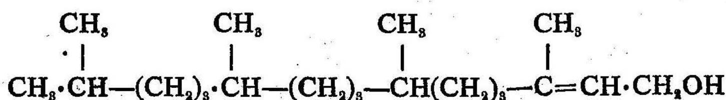
4. அஸுலீன்கள் (Azulenes) குவாயாலும் வெட்டிவோனும் மருந்திற்குப் பயன்படுகின்றன.

6. டைடெர்பீன்கள்

(DITERPENES)

ஃபைட்டால் (Phytol) $C_{20}H_{40}O$

இது ஒரு வளையமற்ற டைடெர்பீனாகும். குளோரோஃபில்லை நீராற்பகுத்து இது தயாரிக்கப்படுகிறது. இது வைட்டமின்–E, வைட்டமின்-K ஆகியவற்றின் மூலக்கூறுகளின் ஒரு பகுதியாகும். இது ஓர் ஒரிணைய ஆல்கஹாலாகும், ஃபைட்டாலின் (+) அமைப்பு பூனைக்காஞ்சொறிச் செடியில் (Nettle) காணப்படுகிறது.

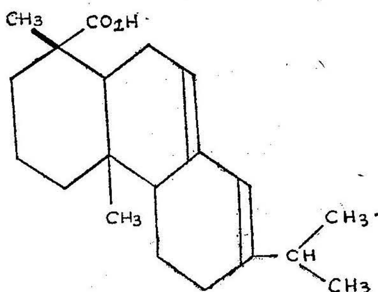


ஃபைட்டால்

படம் 127-b.

2. அபையெட்டிக் அமிலம் (Abietic acid) $C_{20}H_{30}O_2$

இது ஒரு மூவ்வளைய டைடெர்பீனாகும். டர்பென்டினின் நீராவியில் ஆவியாகாத பகுதியில் இந்த அமிலம் காணப்படுகிறது.



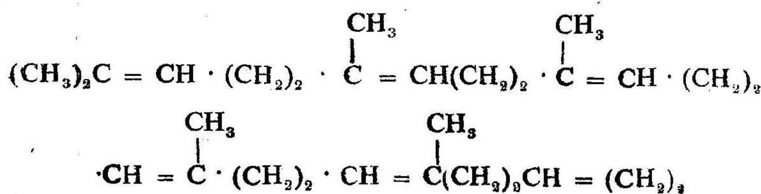
படம் 128,

7. ட்ரைடெர்பீன்கள்

(TRITERPENES)

ஸ்க்வாலீன் (Squalene) $C_{30}H_{50}$

இது சுறுமீனின் ஈரல் எண்ணெயில் காணப்படுகிறது.



$$(CH_3)_2C = CH \cdot (CH_2)_2 \cdot \underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}} = CH(CH_2)_2 \cdot \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = CH \cdot (CH_2)_2$$

$$\cdot CH = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} \cdot (CH_2)_2 \cdot CH = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}}(CH_2)_2CH = (CH_2)_2$$

8. பாலிடெர்பீன்கள்
(POLYTERPENES)

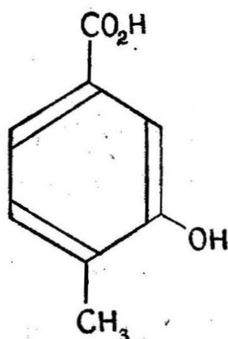
ரப்பர்

வெப்பமண்டலத்தைச் சார்ந்த பலவகை மரங்களின் ரப்பர் துகள்கள் நீருடன் சேர்ந்த பால்மமாக (emulsion) உள்ளன. இம் மரப்பால்களிலிருந்து ரப்பர் தயாரிக்கப்படுகிறது. ரப்பர் மரத்தின் உள்பட்டையைக் கீறினால் கீறப்பட்ட இடத்திலிருந்து பால் கசிகிறது. இதனுடன் அசெட்டிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் ரப்பர் தோய்கிறது. அதைத் தனிப்படுத்திப் பின்னர் அழுத் தத்தில் கட்டிகளாகவோ ஷீட்டுகளாகவோ மாற்றலாம்.

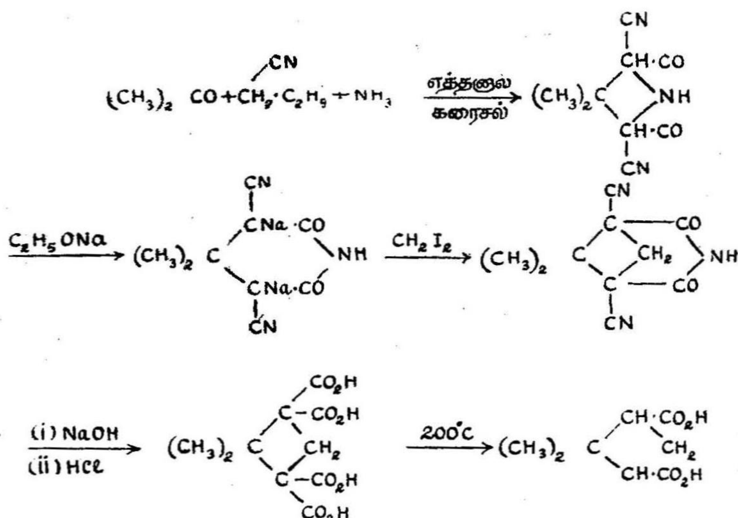
கச்சா ரப்பர் பாலில், ரப்பர் ஹைட்ரோ கார்பன்களைத் தவிரப் புரொட்டீன்கள், கொழுப்பு, அமிலங்கள், ரெஸின்கள், சர்க்கரைகள் முதலியன உள்ளன. கச்சா ரப்பர் மிருதுவாகவும், ஒட்டிக்கொள்ளும் தன்மையுடையதாகவும் இருக்கிறது. இது பென்சீன், ஈத்தர், லைட்பெட்ரோல் போன்ற அங்ககக் கரைப் பான்களில் கரையும்; மாறாக அசெட்டோன், மெத்தனால் ஆகிய வற்றில் கரையாது.

ரப்பரைச் சிதைத்து வடித்தால் முக்கியமான விளைபொருள் களில் ஒன்றாக ஐசோப்ரீனைக் கொடுக்கிறது. இதிலிருந்து ரப்பர் ஐசோப்ரீனின் பாலிமர் எனத் தெரிகிறது. எனவே, ரப்பரின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $(C_5H_8)_n$ ஆகும்.

இணைப்பு



44ஆம் பக்கத்தின் இறுதியில் இணைத்துக் கொள்ளவும்.



78ஆம் பக்கத்தில் **14**ஆவது வரிக்கும் **15**ஆவது வரிக்கும் இடையில் இணைத்துக் கொள்ளவும்.

மேற்கோள் நூற்பட்டியல்

(BIBLIOGRAPHY)

1. I. L. Finar, 'Organic Chemistry', Vol. II.

2. Noller, 'Chemistry of Organic Compounds', 3rd Edition.

3. Turner and Harris, 'Organic Chemistry'.

கலைச்சொற்கள்

அக்காரச்செடி எண்ணெய்	—	Chenopodium oil
அகச் சிவப்பு நிரல்	—	Infra-red spectrum
அமைப்புமாற்றம்	—	Rearrangement
அமைப்பு வசம்	—	Conformation
அமைப்புவச ஆய்வு	—	Conformational analysis
அடிப்படைக் கூறுகள்	—	Elements
அல்க்கைல்	—	Alkyl
அல்ட்ராவயலட் நிரல்	—	Ultra violet spectrum
அலிசைக்ளிக்	—	Alicyclic
ஆடி எதிர் உருவங்கள்	—	Enantiomorphs
ஆவி மீள்கொதிப்பு	—	Reflux
ஆற்றல் சுமை	—	Strain
ஆறு உறுப்புகள் கொண்ட	—	Six membered
இஞ்சிக் கிழங்கு	—	Zingiber
இட வலம்புரிச் சமநிலை	—	Racemisation
இயங்கு முறை	—	Mechanism
இயங்கு சமநிலை அமைப்பு	—	Tautomeric system
இரட்டை ஈர் அல்க்கைல்	—	Geminal dialkyl
இன்ஃபராரெட் நிரல்	—	Infra-red spectrum
ஈரிணைய	—	Secondary
ஈருப்பு மூலத்திறனுள்ள	—	Dibasic
உட்கூடு	—	Skeleton
உடன் விளைபொருள்கள்	—	By-products
உருவரைகள்	—	Configuration
உள்-உருவ அமைப்பு	—	Endoconfiguration
ஊடச்சுச் சார்ந்த	—	Axial
எசன்ஸ் எண்ணெய்	—	Essential oil

ஐசோமெரிசம் — Isomerism
ஐசோமர் — Isomer
ஐசோமராதல் — Isomerisation
ஒருபக்க-ஐசோமர் — Cis isomer
ஒளி சுழற்றும் தன்மை — Optical activity
ஒளி மிகைப்பு — Optical exaltation
ஒளிவிலகல் எண் — Refractive index
ஓரிணைய — Primary
கரோட்டினாய்டு — Carotenoid
காய்ச்சி வடித்தல் — Distillation
குறை அமைப்புமாற்றம் — Partial rearrangement
கூழ்பிரிகை நிலை — Colloidal state
கொள்ளிட நிகழ்வு — Steric course
கோட்பாடு — Principle
கோந்து — Gum
சதகுப்பை எண்ணெய் — Oil of fennel
சமச்சீர்மை — Symmetry
சமச்சீர்மையற்ற — Assymmetry
சமானம் — Equivalent
சிட்ரால் — Citrol
சிட்ரேல் — Citral
சிட்ரோநெல்லா எண்ணெய் — Citronella oil
சிட்ரோநெல்லால் — Citronellol
சிட்ரோநெல்லேல் — Citronellal
சீர்மை — Symmetry
சுயசுழற்சித் திறன் — Specific rotation
சுருக்க வினை — Condensation reaction
சுழிமாய் கலவை — Racemic mixture
செங்கருநீல மலர் — Violets
செம்மஞ்சள் மலர்த் தைலம் — Oil of neroli
செயற்கைச் சேர்மப் பொருளாக்கம் — Synthesis
செஸ்க்வி — Sesqui
சேணிலை வேதியியல் — Stereochemistry
டெர்ப்பைனியால் — Terpineol
டெர்ப்பின் — Terpin
டெர்பீன் — Terpene
தண்டங்கிழங்கு வேர் — Orris root
திறந்த சங்கிலித் தொடர் — Open chain

திறன்சேர் கரி	Activated charcoal
தேர்வாராய்வுகள்	Experimental investigations
தொகுப்பு	Synthesis
நடுவரைக் கோட்டைச் சார்ந்த	Equatorial
நிறைவுறாச் சேர்மம்	Unsaturated compound
நிறைவுற்ற சேர்மம்	Saturated compound
நீரிலி	Anhydride
நீரேற்றம்	Hydration
நெரால்	Nerol
நெரேல்	Neral
ப்ரோப்பேன்	Propane
ப்ரோப்பினில்	Propenyl
ப்யூட்டேன்	Butane
பதிலிகள்	Substituents
பனை எண்ணெய்	Palm oil
பரப்புக் கவர்ச்சி	Adsorption
பல் ஹைட்ராக்ஸி	Polyhydroxy
பால்மம்	Emulsion
பால்மரோசா எண்ணெய்	Palmarosa oil
புகையும் அமிலம்	Fuming acid
புரிமாற்றம்	Inversion
புற ஊதா நிரல்	Ultra-violet spectrum
புனைதிறம் வாய்ந்த	Ingenious
பூனைக்காஞ்சொறிச் செடி	Nettle
மரப்பால்	Sap
மரப்பிசின்	Resin
மரபு வாய்பாடு	Conventional formula
மாறுபக்க-ஐசோமர்	Trans isomer
மிளகுக்காய் எண்ணெய்	Oil of cubebs
முப்பரிமாண வேதியியல்	Stereochemistry
முதனிலை ஹைட்ரோகார்பன்	Parent hydrocarbon
மும்விணைய	Tertiary
மூல அமைப்பு	Skeleton
மூலக்கூறு ஒளிவிலகல் எண்	Molecular refractivity
ரோடினால்	Rhodinol
ரோடினேல்	Rhodinal
வகைமாதிரி	Specimen
வடிவியல் ஐசோமர்	Geometrical isomer

வடிவ வசம்	—	Conformation
வழிப்பொருள்	—	Derivative
வழிகாட்டிக் கோட்பாடு	—	Guiding principle
வளிமண்டல அழுத்தம்	—	Atmospheric pressure
வளையமாக்கு கரணி	—	Cyclising agent
வளையமாதல்	—	Cyclisation
வளைய வடிவமற்ற	—	Acyclic
வால்டன் புரி மாற்றம்	—	Walden inversion
வினைசெயல் தொகுதி	—	Functional group
வினைபடு இயல்பு	—	Functional nature
விளைபொருள்கள்	—	Products
வெப்பச் சிதைவு	—	Thermal decomposition
வெளி உருவ அமைப்பு	—	Exo configuration
ஜெரேனியால்	—	Geraniol
ஜெரேனியேல்	—	Geranial
ஹைட்ராக்ஸிலேற்றம்	—	Hydroxylation